

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE  
Faculté des Sciences Appliquées  
Département de Génie Chimique

**VALORISATION D'UNE HUILE VÉGÉTALE TROPICALE :  
L'HUILE DE POURGHÈRE**

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées  
Spécialité : Génie Chimique

Aliou Ousmane HAÏDARA

Sherbrooke (Québec), CANADA

Août 1996



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-21766-3

## REMERCIEMENTS

J'exprime ici ma reconnaissance à ma directrice de recherche Mme Michèle HEITZ ainsi que mon codirecteur de recherche le professeur Manuel RUBIO de l'Université de Murcia (Espagne). Je les remercie vivement pour tout ce qu'ils m'ont apporté pour mener à bien mes travaux de recherche.

Je remercie également la direction du Programme Canadien des Bourses de la Francophonie (PCBF) pour l'apport financier sans lequel je n'aurai pu poursuivre mes travaux. Que la conseillère du programme, Mme Micheline ROBERGE trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie particulièrement M. Denis TURCOTTE pour son soutien lors de mes travaux de laboratoires, Mlle Nathalie BREDIN, M. Feroz KABIR et M. Etienne Bouyer (Boubou) pour l'aide apportée durant la rédaction de mon mémoire, M. Abdoualye TOURÉ (professeur au Centre de Formation Technique de Quinzambougou, Bamako), les professeurs et les étudiants gradués du département de Génie Chimique de l'Université de Murcia (Espagne), la direction de l'École Nationale d'Ingénieurs de Bamako (Mali) à travers Messieurs Abdoulaye TRAORÉ (Directeur des Études) et Harouna COULIBALY (Chef du département des Machines Thermiques), M. Alain DUPÉ de la Société DUPÉ S.A, Bamako (Mali) et Messieurs Yaya SIDIBÉ, Reinhard HENNING et Aboubacar SAMAKÉ du Projet Pourghère, Bamako (Mali).

Enfin je dédie ce travail à Feu mes soeurs Salmata et Fadimata. Que la terre vous soit légère, Amen.

## RÉSUMÉ

Ce travail présente des méthodes d'extraction de l'huile de pourghère et les méthodes analytiques utilisées pour la caractériser. Ces méthodes permettront d'obtenir des renseignements sur sa composition et ses limites d'utilisation lors de sa combustion dans un moteur diesel à injection directe.

Une fois l'huile caractérisée (chimiquement et physiquement), une méthode de conversion, la transestérification est développée pour obtenir des esters méthyliques et éthyliques à partir de l'huile de pourghère. Ces travaux, réalisés à l'Université de Murcia (Espagne) ont été poursuivis à l'École Nationale d'Ingénieurs de Bamako (Mali) puis à l'Université de Sherbrooke et ont permis de déterminer les conditions optimales de réaction pour arriver à des taux de conversion de 96%, malgré l'acidité libre élevée de l'huile. Une analyse chromatographique (chromatographie en phase gazeuse) a permis de déterminer qualitativement et quantitativement la composition des esters d'huile de pourghère.

Des efforts ont été consacrés au développement d'un réacteur de 10 litres ainsi qu'à l'amélioration des conditions expérimentales pour qu'elles soient applicables en milieu rural et à moindre frais (au Mali). Les esters obtenus ont été utilisés dans un moteur diesel Hatz à injection directe afin de déterminer leurs caractéristiques de performances comparativement au gazole. Ce moteur a été mis en charge sur un banc d'essai pour faire tourner un frein hydraulique "Froude". De bons résultats d'essais ont été obtenus avec les esters, ainsi qu'avec les mélanges esters-gazole.

Un calcul économique du point de vue micro et macroéconomique a permis enfin d'évaluer d'une façon exhaustive et d'expliquer pourquoi par la vulgarisation, l'huile de pourghère à travers le système pourghère en général peut être un outil de développement pour le milieu rural malien où existe la plante. Restant convaincu que le pourghère est une source d'énergie renouvelable, il est désormais possible de s'attaquer à la crise d'énergie qui freine le développement de certains pays en voie de développement.



## TABLE DES MATIÈRES

Remerciements .....	i
Résumé .....	ii
Tables des matières .....	iii
Listes des tableaux .....	v
Liste des figures .....	vi
I. Introduction .....	1
1.1. Généralités .....	1
1.2. La plante .....	3
1.3. Historique et utilisation de la plante pourghère comme carburant .....	4
1.4. Production et propriétés de l'huile de pourghère .....	5
1.5. Situation actuelle .....	5
II. Revue bibliographique .....	7
2.1. Le gazole .....	7
2.2. Les huiles végétales pures .....	8
2.3. Les mélanges d'huile végétales et de gazole .....	17
2.4. Les esters d'huiles végétales et de graisses .....	18
2.4.1. But de la réaction de transestérification .....	18
2.4.2. Réaction de transestérification .....	19
2.4.3. Procédés d'obtention des esters .....	19
2.4.4. Caractéristiques et cinétique de la réaction .....	22
2.4.4.1. Effet de la stoechiométrie .....	22
2.4.4.2. Effet du temps de réaction sur l'alcoololyse alcaline .....	23
2.4.4.3. Effet de la nature de l'alcool .....	24
2.4.4.4. Effet de la température .....	25
2.4.4.5. Effet du catalyseur .....	26
2.5. Essais de carburants de substitution dans les moteurs diesel .....	32
2.5.1. Combustibles végétaux non modifiés .....	33
2.5.1.1. Essais de performance .....	33
2.5.1.2. Essais d'endurance .....	37
2.5.2. Huiles végétales non modifiées .....	42
2.5.2.1. Les esters .....	42
2.5.2.2. Carburants obtenus par ajout d'additifs .....	44
2.5.3. Conclusion de la revue de la littérature .....	46
III. Étude expérimentale .....	47
3.1. Extraction de l'huile de pourghère .....	47
3.1.1. Extraction de l'huile de pourghère en laboratoire (au soxhlet) .....	47
3.1.1.1. Étude expérimentale .....	47
3.1.1.2. Résultats d'extraction .....	49
3.1.2. Extraction à la presse .....	50
3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de pourghère .....	52
3.2.1. Densité et viscosité .....	53
3.2.2. Point éclair .....	55
3.2.3. Indice de saponification .....	56
3.2.4. Indice d'iode .....	58
3.2.5. Indice de diène .....	59

3.2.6.	Indice d'acidité	60
3.2.7.	Indice de peroxyde	61
3.2.8.	Conclusion	62
IV.	Valorisation de l'huile de pourghère par transestérification	63
4.1.	Introduction	63
4.2.	Matériel et méthode	64
4.2.1.	Réaction de transestérification	65
4.2.2.	La séparation de phase et la purification des esters	66
4.3.	Étude expérimentale	67
4.3.1.	Paramètres de la réaction	67
4.3.2.	Résultats expérimentaux	68
4.4.	Caractéristiques cinétiques de la réaction	70
4.4.1.	Effet de la stoechiométrie	70
4.4.2.	Effet de l'agitation	71
4.4.3.	Effet du catalyseur	72
4.4.4.	Effet de la température	73
4.4.5.	Effet du neutraliseur	73
4.4.6.	Effet du temps de réaction	74
4.5.	Production d'esters d'huile de pourghère dans un réacteur de 10 litres	75
4.5.1.	Matériel et méthode	75
4.5.2.	Étude expérimentale	78
4.6.	Caractérisation des esters d'huile de pourghère	79
4.6.1.	Caractéristiques physico-chimiques des esters	79
4.6.1.1.	Densité et la viscosité	79
4.6.1.2.	Indice de cétane	81
4.6.1.3.	Indice d'acidité	81
4.6.1.4.	Caractéristiques des esters d'huile de pourghère et du gazole	82
4.6.2.	Analyse chromatographique	83
4.6.2.1.	Condition de fonctionnement du chromatographe	83
4.6.2.2.	Détermination qualitative	85
4.6.2.3.	Détermination quantitative	86
4.7.	Tests de performance d'un moteur à injection directe	90
4.7.1.	Objectifs	90
4.7.2.	Essais du moteur sur le banc d'essai	90
4.7.3.	Caractéristiques de vitesse du moteur	92
V.	Étude économique	96
5.1.	Analyse microéconomique	96
5.2.	Analyse macroéconomique	97
5.3.	Coût de production des esters	97
VI.	Perspectives	100
	Conclusion	101
Annexe 1	Propriétés physiques de l'huile de pourghère	103
Annexe 2	Propriétés chimiques de l'huile de pourghère	108
Annexe 3	Matériel et produits nécessaires lors de la réaction de transestérification	116
Annexe 4	Système Pourghère	117
BIBLIOGRAPHIE		118

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1.	Résultats du traitement de 1000 kg de graines de pourghère par le C.E.C.V.	4
Tableau 1.2.	Propriétés de l'huile de pourghère	5
Tableau 2.1.	Caractéristiques d'un gazole commercial	7
Tableau 2.2.	Rendement en huile des graines oléagineuses courantes	9
Tableau 2.3.	Acides gras contenus dans les diverses huiles comestibles	10
Tableau 2.4.	Composition en acides gras de diverses huiles végétales	11
Tableau 2.5.	Taux d'oxydation relatif des acides gras insaturés	12
Tableau 2.6.	Points de fusion de quelques acides gras	13
Tableau 2.7.	Points de solidification des huiles végétales courantes	13
Tableau 2.8.	Propriétés des carburants	15
Tableau 2.9.	Propriétés des mélanges d'huiles végétales avec le gazole	17
Tableau 2.10.	Principales caractéristiques du procédé IFP: Esterfip 1	21
Tableau 2.11.	Effet des divers additifs sur l'encrassement des injecteurs	45
Tableau 3.1.	Rendement à l'extraction au soxhlet des graines de pourghère	50
Tableau 3.2.	Viscosité et densité des huiles de tournesol et de pourghère	53
Tableau 3.3.	Indices de saponification	57
Tableau 3.4.	Indices d'iode	58
Tableau 3.5.	Indices de diène des huiles de tournesol et de pourghère	59
Tableau 3.6.	Indice et degré d'acidité des huiles de tournesol et de pourghère	61
Tableau 3.7.	Quelques propriétés physico-chimiques des huiles de tournesol et de pourghère	62
Tableau 4.1.	Conditions expérimentales [avec le méthanol]	68
Tableau 4.2.	Plan d'expériences [avec le méthanol]	68
Tableau 4.3.	Plan d'expériences en $2^{k-1}$ [Méthanol]	69
Tableau 4.4.	Plan d'expériences en $2^{k-1}$ [Éthanol]	69
Tableau 4.5.	Effet du neutraliseur sur le taux d'esters récupérés	73
Tableau 4.6.	Propriétés de l'huile de pourghère et de ses esters par rapport au gazole	82
Tableau 4.7.	Composition en esters d'acides gras des esters méthyliques d'huile de pourghère	87
Tableau 4.8.	Composition en esters d'acides gras des esters éthyliques d'huile de pourghère	88
Tableau 4.9.	Spécifications du moteur	91
Tableau 5.1.	Coûts comparatifs du gazole en ville et en milieu rural	97
Tableau 5.2.	Coût de production des esters éthyliques	98

## LISTE DES FIGURES

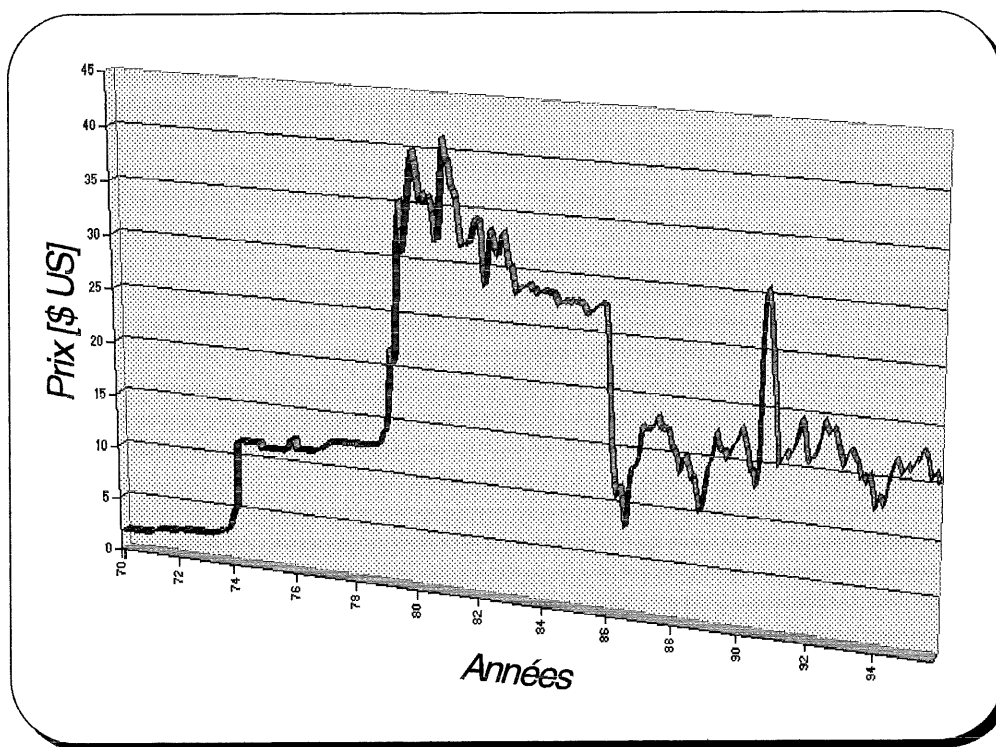
Figure 1.1.	Évolution du prix du baril de brut dit "Arabe léger" [\$ US]	1
Figure 1.2.	La plante pourghère	3
Figure 2.1.	Structure générale d'une huile végétale	9
Figure 2.2.	Indices d'iode de diverses huiles et graisses	12
Figure 2.3.	Viscosité en fonction de la température pour l'huile de tournesol et le gazole	15
Figure 2.4.	Schéma de principe du procédé de transestérification complète	20
Figure 2.5.	Schéma de principe du procédé IFP: Esterfip 1	21
Figure 2.6.	La composition des produits dans l'huile de tournesol transestérifiée. Effet de la stoechiométrie	22
Figure 2.7.	Pourcentage d'esters en fonction du ratio molaire de méthanol	23
Figure 2.8.	Effet du temps de réaction en catalyse basique	24
Figure 2.9.	Transestérification de l'huile de tournesol en esters de méthyle, d'éthyle et de butyle	25
Figure 2.10.	Effet de la température et du temps de réaction sur la formation d'esters de méthyle	26
Figure 2.11.	Taux de conversion pour 3 concentrations différentes de KOH	29
Figure 2.12.	Schéma de principe du procédé IFP : Esterfip 2	30
Figure 2.13.	Conversion de l'huile de soja en esters de méthyle, d'éthyle et de butyle	31
Figure 2.14.	Modèles d'injecteurs utilisés dans les moteurs à injection directe et indirecte	32
Figure 2.15.	Consommation spécifique effective d'un moteur Hatz E 89	34
Figure 2.16.	Émissions de fumée avec divers carburants	36
Figure 2.17.	Émissions de NOx de divers carburants	36
Figure 2.18.	Émissions d'hydrocarbures avec divers carburants	37
Figure 3.1.	Étapes du processus d'extraction de l'huile de pourghère au soxhlet	48
Figure 3.2.	Montage d'un extracteur de Soxhlet	49
Figure 3.3.	Presse à vis "Sundhara"	51
Figure 3.4.	Éléments d'une presse à vis	52
Figure 3.5.	Densité des huiles de tournesol et de pourghère	54
Figure 3.6.	Viscosité dynamique des huiles de tournesol et de pourghère	54
Figure 4.1.	Vue d'ensemble du réacteur et de l'équipement utilisé	65
Figure 4.2.	Étapes de la production des esters d'huile de pourghère	67
Figure 4.3.	Taux de conversion de l'huile de pourghère en esters en fonction du ratio molaire	71
Figure 4.4.	Taux de conversion en fonction du pourcentage de catalyseur	72
Figure 4.5.	Conversion en esters (en fonction du temps)	74
Figure 4.6.	Réacteur de 10 litres	77
Figure 4.7.	Tête du réacteur	77
Figure 4.8.	Viscosité dynamique de divers carburants en fonction de la température	80
Figure 4.9.	Densité de divers carburants en fonction de la température	80
Figure 4.10.	Conditions du chromatographe	85
Figure 4.11.	Chromatogramme d'un échantillon d'esters éthyliques d'huile de pourghère [95% de conversion]	86
Figure 4.12.	Composition d'un échantillon d'E.E.P. [95% de conversion]	87
Figure 4.13.	Composition d'un échantillon d'E.E.P. [87% de conversion]	87

Figure 4.14.	Moteur Supra 1D 41S monté sur le banc d'essai .....	91
Figure 4.15.	Courbes de couple [Pleine charge] .....	93
Figure 4.16.	Courbes de puissance [Pleine charge] .....	94
Figure 4.17.	Courbes de consommation spécifique [Pleine charge] .....	94
Figure 4.18.	Courbes de puissance [Pleine charge] Gazole-E.E.P.(50) .....	95

## I. INTRODUCTION

### 1.1. Généralités

Depuis l'enchérissement des combustibles fossiles suite à la première crise pétrolière des années 1970, l'intérêt pour les sources d'énergies nouvelles et renouvelables n'a cessé de croître. À cette époque, le prix du pétrole a brusquement monté de 2 à 12\$ US/baril (figure 1.1) ; ce qui a contribué en conséquence, au freinage du développement industriel dans plusieurs pays à travers le monde. De nos jours, les perspectives des années à venir encouragent le développement de nouvelles technologies d'obtention de combustibles de substitution à partir de la biomasse pour les moteurs à combustion interne modernes.



***Figure 1.1 : Évolution du prix du baril de brut dit "Arabe léger" [\$ US]***

*Source = [http://webnet.fr/total/français/petro\\_7.htm](http://webnet.fr/total/français/petro_7.htm)*

Les huiles végétales sont considérées comme les premières possibilités pour la motorisation future, car leur technologie de production a été déjà lancée ; elles sont bien connues et économiquement viables. Aussi, leur utilisation est à la fois sécuritaire et a un impact

environnemental positif (diminution de la pollution et de l'effet de serre) pour notre terre (sols et atmosphère) qui devient de plus en plus polluée. En effet, leur combustion ne dégage que la quantité de gaz carbonique que la plante a consommée pendant sa croissance alors que celle des carburants fossiles en dégage des quantités énormes jusqu'alors stockées sous une autre forme.

Des chercheurs [*Peterson et coll., 1982 ; Stern et Guibet, 1985*] ont orienté leur travaux sur l'utilisation d'huiles végétales (huiles de soja et de colza) comme carburants de remplacement dans les moteurs à injection directe (rendement élevé) qu'utilisent la majorité des véhicules et engins de l'agriculture moderne. La faisabilité des techniques utilisées a été prouvée par des tests à court terme pour certains mélanges de carburants et de sous-produits d'huiles végétales.

Les relations décrivant l'interaction entre le moteur diesel à injection directe et les carburants dérivés des huiles végétales ne sont pas toutes élucidées et aujourd'hui encore plusieurs questions à ce sujet restent sans réponse. C'est pourquoi des tests à court et à long terme sont nécessaires pour déterminer qualitativement et quantitativement les problèmes auxquels des solutions doivent être trouvées. Pour parvenir à cela, il devient important de mener des investigations plus poussées sur les propriétés des carburants ; ce qui devrait permettre d'améliorer les performances des moteurs sus-indiqués. La viscosité et le niveau d'insaturation de ces carburants issus d'huiles végétales sont les paramètres importants pour les tests à long terme d'un moteur. En conséquence, la viscosité pourrait être modifiée par plusieurs méthodes (dilution, estérification, etc.) pour arriver à des carburants d'une certaine valeur en remplacement du combustible diesel.

S'agissant des huiles végétales tropicales, l'huile de pourghère (*Jatropha Curcas*) produite au Mali (en particulier) est connue pour être différente et beaucoup plus compliquée que certaines huiles végétales (celles produites en Europe et en Amérique du nord par exemple). Plusieurs verrous technologiques restent donc à solutionner pour pouvoir l'utiliser sans problème majeur.

La caractérisation de l'huile de pourghère, par la détermination de ses propriétés physico-chimiques, ainsi que sa transestérification par des alcools légers (méthanol et éthanol) en vue d'obtenir des esters légers est l'un des objectifs du présent travail. Les travaux entrepris seront

orientés ensuite sur l'utilisation des esters obtenus comme combustible de remplacement dans les moteurs diesels à injection directe, à poste fixe (faisant tourner les moulins, les groupes électrogènes...). Cette étude (notre contribution à la valorisation de cette huile) a été faite dans quatre laboratoires différents (les laboratoires de génie chimique de l'université de Murcia en Espagne, de l'université de Sherbrooke et de l'École Nationale d'Ingénieurs de Bamako au Mali). Quant aux essais de performance d'un moteur, ils ont été effectués au laboratoire de machines thermiques de l'École Nationale d'Ingénieurs de Bamako.

## 1.2. La plante

Le pourghère (*Jatropha Curcas*) est une plante originaire de l'Amérique du sud, mais est répandue en Afrique ainsi que dans toutes les régions tropicales. Au Mali, deux projets de vulgarisation agricole et de valorisation de la plante ont vu le jour de 1987 et 1993 (Programme Spécial Énergie (P.S.E) et le Projet Pourghère). Cette plante, appartenant à la famille des euphorbiacées, est un arbuste pouvant atteindre jusqu'à 8 mètres de hauteur dans certaines régions, elle est très tolérante vis-à-vis des conditions du climat et des sols. La plante (figure 1.2) peut se reproduire aussi bien par bouture que par semis.



***Figure 1.2 : La plante pourghère***



Les utilisations de cette plante aux vertus multiples sont nombreuses et variées et vont des aspects traditionnels (médecine, pharmacopée traditionnelle, fabrication de savons...) aux aspects industriels (cosmétiques, carburants...). Jadis, utilisé comme haies vives pour la sécurisation des plantations et exploitations agricoles contre la pérégrination des animaux, le pourghère est aujourd'hui planté au Mali pour obtenir également des graines oléagineuses contenant environ 30% d'huile. Quant à l'approche sociale de sa plantation, elle se manifeste directement dans l'augmentation du revenu familial des paysans, surtout des femmes qui se chargent de la cueillette et de la vente des graines.

### **1.3 Historique de l'utilisation de l'huile de pourghère comme carburant**

Les premiers essais de production d'huile de pourghère en vue de fabriquer un carburant liquide eurent lieu dans les années 1930 à Ségou au Mali. À cette époque, deux institutions de recherche sur les carburants liquides existaient dans cette ville : le Centre Expérimental des Carburants Végétaux (C.E.C.V.) et le laboratoire de l'Office du Niger (rapport du Programme Spécial Énergie, 1989).

Le C.E.C.V. orientait ses recherches sur la carbonisation des oléagineux à basse température pour aboutir à la formation de carburants légers du type essence, gazole et pétrole lampant. Le tableau 1.1 présente les résultats relatifs aux essais de carbonisation et de distillation fractionnée des produits obtenus. Ces essais conduisent aux composés ci-dessous mentionnés en partant de 1 000 kg de graines de pourghère.

***Tableau 1.1 : Résultats du traitement de 1000 kg de graines de pourghère par le C.E.C.V.***

<b>Composés</b>	<b>Poids [kg]</b>
Essence et pétrole	70
Gazole	80
Semi-coke	270
Brai sec	35

Quant aux recherches du laboratoire de l'Office du Niger, elles étaient orientées sur l'utilisation des huiles brutes toutes catégories confondues, sans traitement chimique, comme carburant dans les moteurs semi-diesels à préchambre à tour lent (moins de 1 000 rpm).

#### 1.4. Production et propriétés de l'huile de pourghère

L'huile de pourghère est extraite, comme pour la majorité des graines oléagineuses de trois façons en général. Tout d'abord, pour les petites productions, les presses manuelles et hydrauliques sont généralement utilisées. Demandant un grand effort physique, ces presses tendent aujourd'hui à être remplacées par les presses mécaniques et à vis motorisées et pouvant produire des quantités plus ou moins importantes d'huile par jour. D'autre part, certaines populations rurales produisent également les huiles en faisant bouillir la matière initialement pilée ou écrasée dans de l'eau. L'huile produite est ensuite recueillie à la surface de l'eau. Une dernière façon de la produire est celle utilisée en laboratoire et qui consiste à extraire l'huile à l'aide d'un solvant (pentane, hexane, alcool etc.). Le tableau 1.2 indique quelques propriétés physico-chimiques d'une huile de pourghère d'origine indienne [Mensier, 1940].

***Tableau 1.2 : Propriétés de l'huile de pourghère***

Caractéristiques	Huile de pourghère
Masse moléculaire moyenne [kg/kmole]	870
Densité	0.92
Viscosité à 20°C [cSt]	75.7
Point éclair [°C]	340

#### 1.5. Situation actuelle

Le Mali, pays soudano-sahélien, menacé par l'avancée du désert et non producteur de ressources énergétiques fossiles, est confronté à de nombreux problèmes pour couvrir ses besoins en carburant. Cette crise de carburant, associée à l'exploitation abusive du bois de chauffe freine l'épanouissement économique du pays. Depuis donc quelques années, le pays a entrepris une lutte contre la désertification, lutte entrant actuellement dans sa politique de développement. L'espoir est donc fondé sur la recherche et l'exploitation de carburants locaux à partir de la biomasse

disponible (alcool, biogaz et huile végétale de pourghère), et de l'énergie solaire entraînant le développement de plusieurs centres d'adduction d'eau et d'éclairage partout à travers le pays.

Aussi, le projet Pourghère (un projet de valorisation de la plante pourghère en milieu rural, né de la coopération Mali-Allemagne) en association avec le centre national de l'énergie solaire et des énergies renouvelables (CNÉSOLER), a fait des essais depuis 1993 sur des moteurs de type HATZ E89, fonctionnant à l'huile brute de pourghère pour faire tourner des moulins et des groupes électrogènes en milieu rural. Fort de cette expérience, le Projet Pourghère continue par des expériences de vulgarisation à faire pénétrer la plante dans certaines régions où les populations rurales pourraient voir ainsi croître, en plus de leur revenu annuel, leur indépendance par rapport au gazole dont le coût, déjà élevé (dans les centres urbains) double souvent lorsqu'il atteint les consommateurs en zones rurales éloignées.

D'autre part, depuis 1994, la fabrication de certaines séries de moteurs diesels à injection indirecte a été interrompue par certaines firmes (Hatz en Allemagne par exemple). Cette situation a entraîné le remplacement de ces moteurs par de nouveaux dits à "injection directe", qui eux ne peuvent pas accepter les huiles brutes comme carburant. C'est pourquoi, les huiles brutes doivent être transformées pour être compatibles avec tous les moteurs diesels. L'une des méthodes les plus connues de conversion des huiles brutes est la transestérification.

## II. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette revue bibliographique traite des travaux antérieurs effectués sur les divers types de carburants, ainsi que de leur utilisation dans les moteurs diesels. Plusieurs propriétés des divers carburants de substitution seront comparées à celles du gazole, le combustible diesel normal. Enfin, le comportement des moteurs diesels par rapport à ces carburants permettront de montrer leurs possibilités d'utilisation ainsi que les conséquences qui peuvent en découler.

### 2.1. Le gazole

Presque tous les carburants utilisés dans les moteurs diesels d'aujourd'hui sont des produits provenant des combustibles fossiles. En général, ces produits ont une molécule à structure linéaire composée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les normes ASTM D 975-81 (American Society for Testing and Materials D 975-81) permettent de déterminer les caractéristiques d'un carburant diesel normal. Les deux types de carburants rencontrés sont : le N°1-D et le N°2-D, dont les caractéristiques figurent dans le tableau 2.1.

***Tableau 2.1 : Caractéristiques d'un gazole commercial***

Propriétés	Qualité du Gazole	
	N°1-D	N°2-D
Point éclair maximum [°C]	37.8	51.7
Eau et sédiment par volume, maximum [%]	traces	0.05
Résidu carbone à 10%, maximum [%]	0.15	0.35
Cendres par poids, maximum [%]	0.01	0.01
Température de distillation, 90% [°C] minimum	-	282.2
maximum	287.8	338
Viscosité à 37.8 °C [mm <sup>2</sup> /s] minimum	1.4	2.0
maximum	2.5	4.3

Les exigences pour un bon carburant à allumage par compression ne peuvent être précisées facilement. À cette situation s'ajoute la complexité du processus de combustion hétérogène dans ces types de moteurs fortement affectés par les caractéristiques à l'injection. Cependant, les

observations générales suivantes peuvent aider à l'identification d'un bon carburant diesel [Obert, 1973].

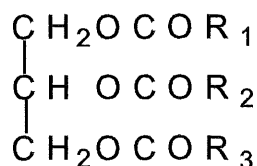
1. Caractéristiques au cognement : la mesure actuelle est l'indice de cétane ; un bon carburant doit en général avoir un indice de cétane suffisamment élevé, pour éviter un cognement désagréable.
2. Caractéristiques de démarrage : le carburant doit permettre le démarrage du moteur facilement, ce qui demande une haute volatilité du carburant pour former un mélange facilement combustible et un haut indice de cétane pour que la température d'auto-inflammation soit basse.
3. Fumée et odeur : le carburant ne doit dégager ni odeur, ni fumée par le tuyau d'échappement. En général, une bonne volatilité est demandée pour assurer un bon mélange et donc une combustion complète.
4. Corrosion et usure : le carburant ne doit pas causer de corrosion avant la combustion, ni de corrosion et usure après la combustion. Ces exigences apparaissent être directement liées à la quantité de soufre contenue dans un carburant.
5. Manutention facile : le carburant doit être un liquide qui s'écoule facilement sous les conditions rencontrées. Cette caractéristique est mesurée par le point de pulvérisation et la viscosité du carburant qui doit avoir en plus, un haut point éclair, d'où l'avantage de l'utilisation des moteurs diesels, utilisant un carburant à basse inflammabilité.

## **2.2. Les huiles végétales pures**

Sur les 250 000 espèces de plantes connues [Swern, 1979], seules peut être 4 500 espèces ont été examinées et 100 espèces seulement sont présentement connues pour être des plantes oléagineuses avec un contenu d'huile atteignant un intérêt commercial. Parmi celles-ci, seulement 22 types d'huiles végétales sont commercialisées sur une large échelle aujourd'hui, et 12 de celles-là constituent plus de 95% de la production mondiale d'huiles végétales. Les huiles végétales peuvent également être classées selon la teneur en huile des graines et fruits qui les produisent (tableau 2.2).

Généralement, elles sont des substances insolubles constituées en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras appelés triglycérides. Comme structure, un triglycéride est une molécule de glycérol connectée à 3 molécules d'une longue chaîne d'acides monocarboxyliques, appelés acides gras. Ces molécules de triglycérides ont une chaîne carbonée beaucoup plus longue que celle d'un

carburant diesel ordinaire. Contrairement aux hydrocarbures constitués exclusivement d'hydrogène et de carbone, les molécules d'une huile végétale contiennent de l'oxygène et ont la structure chimique suivante (figure 2.1).



***Figure 2.1 : Structure générale d'une huile végétale***

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> désignent des chaînes d'acides gras et diffèrent en longueur et en nombre de doubles liaisons.

***Tableau 2.2 : Rendement en huile des graines oléagineuses courantes***

<b>Oléagineux</b>	<b>Masse d'huile/Masse de graines [%]</b>
Coprah	58-65
Babassu	60-65
Graines de sésame	50-55
Fruit du palmier	45-50
Amande de palmier	45-50
Arachide	45-50
Colza	40-45
Graines de tournesol	35-45
Carthame	30-35
Olive	25-30
Graines de coton	18-20

[Swern, 1979]

Certains chercheurs [Stern et coll., 1983] classent les huiles végétales en 6 types :

- Les huiles de type laurique contiennent principalement de l'acide laurique en C12 et myristique en C14. Ce sont généralement des huiles saturées dont l'indice d'iode (une mesure de l'insaturation

des huiles à partir des doubles liaisons conjuguées) est compris entre 5 et 30 (huile de coprah, de babassu etc.).

- Les huiles de type palmitique qui possèdent plus de 25% d'acide palmitique. Ce sont généralement des huiles semi-concrètes (huile de palme par exemple).
- Les huiles ou beurre de type stéarique : ce sont le beurre de karité, de cacao etc.
- Les huiles de type oléique (les plus répandues des huiles) et dont l'indice d'iode est compris entre 80 et 110. Elles contiennent peu d'acide linoléique et pas ou peu d'acide linolénique (huile d'olive, d'arachide, de pourghère par exemple : elles sont fluides).
- Les huiles de type linoléique très liquides, leurs indices d'iode sont généralement supérieurs à 110. Elles sont généralement semi-siccatives (tournesol, hévéa, coco, coton etc.).
- Les huiles tri-insaturées qui contiennent des acides de plus de 18 carbones (lin, poisson, colza commun).

Le tableau 2.3 montre la structure des acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales. Chaque carbone de la chaîne carbonée peut avoir 2 atomes d'hydrogène. L'acide gras est saturé si tous les atomes d'hydrogène sont en place. Si 2 carbones adjacents manquent d'atomes d'hydrogène, un point d'insaturation est créé. S'il y a plus d'une double liaison dans la chaîne, l'acide gras est polyinsaturé.

***Tableau 2.3 : Acides gras contenus dans les diverses huiles comestibles***

Désignation de l'acide gras	Nombre d'atomes de carbone	Formule	Classe
Palmitique	C16	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$	saturé
Stéarique	C18	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$	saturé
Oléique	C18:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	insaturé
Linoléique	C18:2	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	polyinsaturé
Linolénique	C18:3	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	polyinsaturé

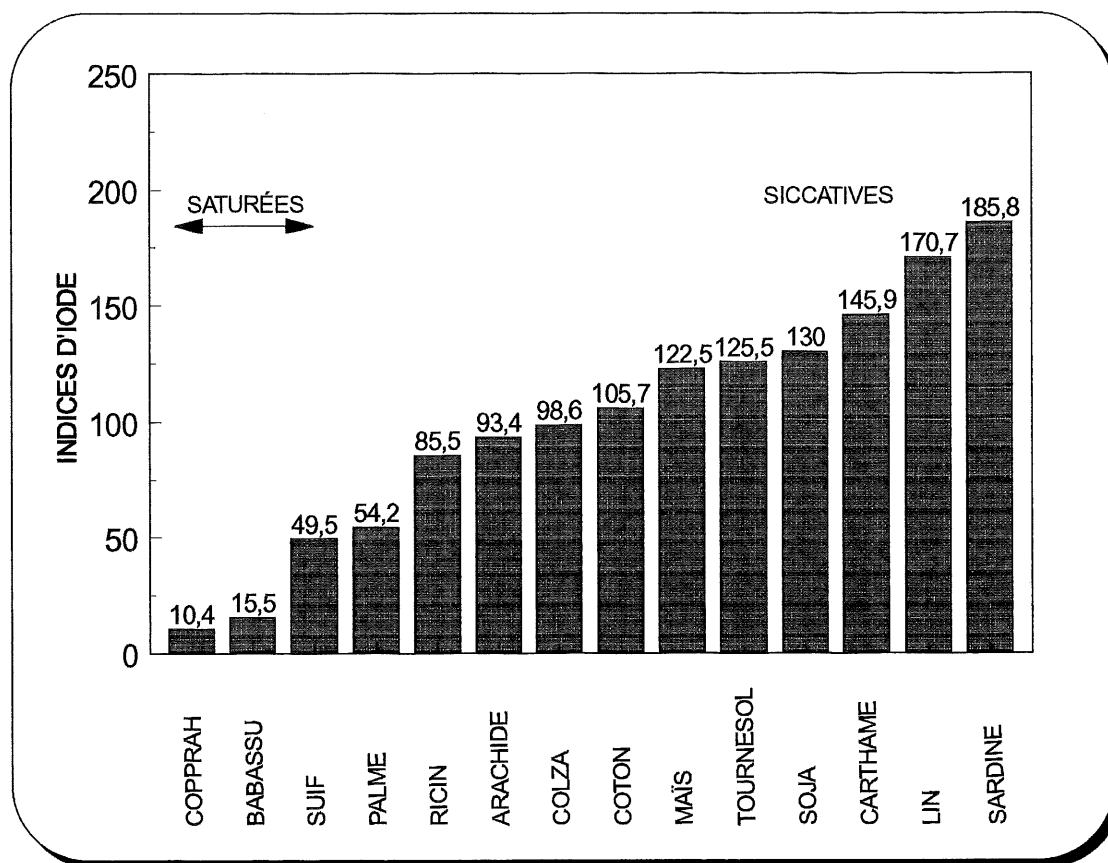
Le tableau 2.4 illustre que les acides gras saturés et insaturés sont rencontrés à des doses variées dans les diverses huiles végétales [Bacon et coll., 1981]. Caractériser une huile végétale par son degré d'insaturation revient à évaluer son indice d'iode qui est le nombre de grammes d'iode réagissant avec 100 g de d'huile ; c'est une réaction d'addition de l'iode sur les sites insaturés (doubles liaisons) présents dans les chaînes d'acides gras des huiles [Whitted, 1981]. Plus l'indice d'iode est élevé (figure 2.2), plus l'huile est insaturée, c'est à dire qu'elle a un nombre de doubles liaisons élevé [Vaitilingom, 1983].

**Tableau 2.4 : Composition en acides gras de diverses huiles végétales**

Acide	Caprily- que	Capri- que	Lauri- que	Myristi- que	Palmiti- que	Stéari- que	Oléique	Linoléi- que	Linolé- nique	Érucique	Indice de Saponifi- cation	Indice d'iode
Nom systémati- que	Octa- décanoique	Déca- noïque	Dodéca- noïque	Tétradé- canoique	Hexadé- canoique	Octadé- canoique	9-Octa- décanoique	9,12- Octadé- cadiénoi- que	9,12,15- Octadé- cathié- noïque	13-Do- cosénoi- que		
Nombre de carbone	8	10	12	14	16	18	18	18	18	22		
Double liaison	-	-	-	-	-	-	1	2	3	1		
Babassu	4-7	3-8	44-46	15-20	6-9	3-6	12-18	1-3	-	-	245-255	10-18
Coco	2-6	3-7	44-54	14-19	6-10	1-4	9-19	1-3	-	-	243-255	14-24
Palme	-	-	-	1-6	32-51	1-8	34-52	5-12	-	-	196-210	45-58
Ricin	-	-	-	-	0-1	-	0-9	3-7	-	-	176-187	81-90
Arachide	-	-	-	-	6-16	1-7	36-72	13-45	-	-	185-196	83-98
Carthame (oléique)	-	-	-	-	5	2	80	12	-	-	185-195	85-93
Colza	-	-	-	0-2	2-5	0-2	13-30	10-25	5-10	20-50	168-183	94-106
Coton	-	-	-	0-2	17-29	1-4	13-44	33-58	0-2	-	189-199	103- 115
Colza (bas en érucique)	-	-	-	-	3-4	1-2	54-58	18-22	6-12	0-5	188-195	110- 115
Maïs	-	-	-	0-2	8-19	1-4	19-50	34-62	1-2	-	186-196	116- 130
Tourne- sol	-	-	-	-	3-10	1-10	14-65	22-75	-	-	186-196	122- 136
Soja	-	-	-	-	7-12	2-6	19-30	48-58	4-10	-	188-195	124- 136
Carthame	-	-	-	-	2-10	1-10	4-42	55-81	-	-	186-198	130- 150

[Bacon et coll., 1981]





**Figure 2.2 : Indices d'iode de diverses huiles et graisses [Vaitilingom G., 1991]**

Schématiquement, l'huile insaturée est siccative, donc peu résistante à l'oxydation. Le tableau 2.5 montre que lorsque le degré d'insaturation augmente, le taux d'oxydation d'une huile augmente aussi. Saturée, elle est résistante à l'oxydation, mais est souvent solide à température ambiante (20°C).

**Tableau 2.5 : Taux d'oxydation relatif des acides gras insaturés**

Acides gras	Nombre de carbones : Nombre de double liaisons	Taux d'oxydation relatif
Stéarique	18:0	0.6
Oléique	18:1	6
Linoléique	18:2	64
Linolénique	18:3	100

Le tableau 2.6 donne les points de fusion de quelques acides gras. Les points de solidification (tableau 2.7) élevés sont dus aux points de fusion élevés des acides gras saturés. Aussi, plus bas est le degré d'insaturation, plus haut sera le point de solidification des huiles. Le tableau 2.7 indique les points de solidification de quelques huiles végétales [Pryde, 1981]. Les huiles végétales constituées en prédominance d'acides gras saturés sont solides à la température ambiante, ce qui ne permet pas leur utilisation comme carburant.

**Tableau 2.6 : Points de fusion de quelques acides gras**

<b><u>Acides gras</u></b>		<b>Point de fusion [°C]</b>
<b>Désignation</b>	<b>Nombre de carbone</b>	
Myristique	14	57.0
Palmitique	16	63.5
Stéarique	18	73.1
Oléique	18:1	5.5
Linoléique	18:2	-13.1
Linoléinique	18:3	-24.2

**Tableau 2.7 : Points de solidification des huiles végétales courantes**

<b>Huiles</b>	<b>Point de solidification [°C]</b>
Palme	35 à 42
Arachide	2-4
Carthame (linoléique élevé)	-13 à -18
Colza	-10
Colza (bas en acide érucique)	-
Coton	+12 à -13
Maïs	-10 à -20
Tournesol (linoléique élevé)	-17
Soja	-10 à -16
Lin	-19 à -27

[Pryde, 1981]

La réactivité est aussi influencée par la position et le nombre de doubles liaisons présentes dans les chaînes d'acides gras insaturés [Swern, 1979]. Plus le degré d'insaturation est élevé, plus l'huile réagit avec un autre composé chimique. En effet, les doubles liaisons "fermement" arrangées sont plus réactives que celles qui sont isolées. Ainsi l'augmentation de la réactivité d'une huile conduit directement à sa polymérisation. Une forme de polymérisation courante accélérée par l'addition de la chaleur se produit quand l'oxygène atmosphérique réagit avec une double liaison. La polymérisation est accélérée à des températures supérieures à 100 °C [Galloway, 1981]. Avec les températures à l'intérieur d'un moteur diesel excédant 100 °C, la possibilité de polymérisation est possible et réelle, donc lorsque les huiles végétales sont utilisées, un compromis doit être trouvé entre un haut point de solidification associé aux huiles hautement saturées et, un haut taux de réactivité associé aux huiles insaturées.

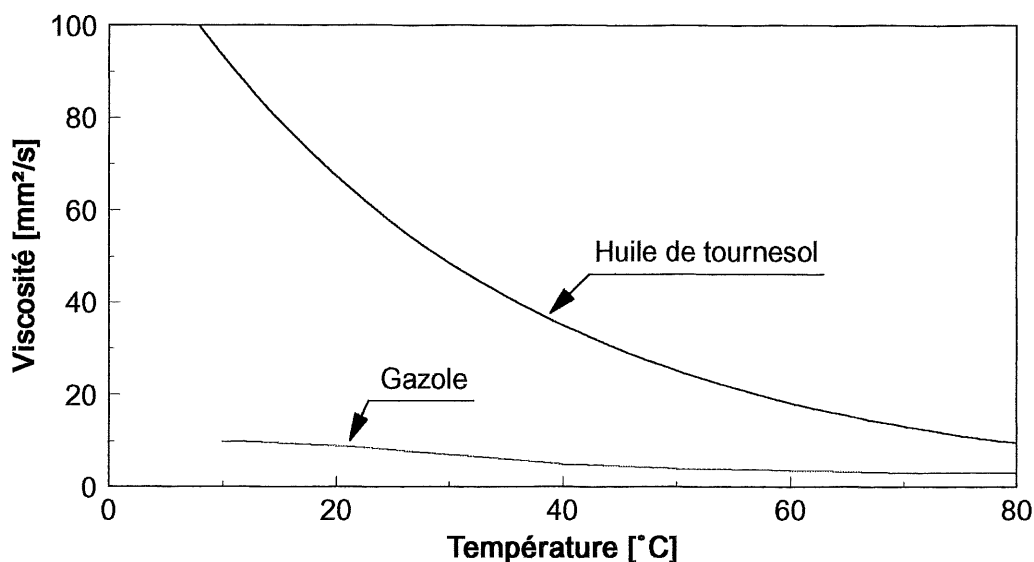
Deux autres caractéristiques essentielles des huiles végétales doivent être déterminées : le contenu en phosphatides et l'indice de saponification [Pryde, 1981].

- Le contenu en phosphatides indique la quantité de matières formant la gomme dans l'huile ; elle varie selon les huiles végétales.
- L'indice de saponification (Is) peut être utilisé pour calculer la masse moléculaire moyenne M de l'huile en utilisant la relation suivante :  $M[g] = (56.11 \times 3000)/Is$ .

L'indice de cétane exprime globalement l'aptitude d'un combustible diesel à l'autoinflammation et à la combustion dans un moteur diesel. Il a des incidences directes sur la faculté de démarrage à froid, le calage du cycle de combustion, le gradient de pression, la pression maximale, le bruit. L'indice de cétane des huiles végétales est généralement plus bas que celui d'un gazole normal. La différence entre les indices de cétane d'un carburant diesel et d'une huile végétale pourrait être due à leur composition chimique ainsi qu'à leur degré de saturation et de raffinage [Tahir, 1982]. Les indices de cétane des huiles végétales sont compris entre 28.3 et 41.5, alors que l'indice de cétane minimal pour les gazoles N°1-D et N°2-D est de 40 selon ASTM D 975-81 [Ramdeen et coll., 1981 et "Southen Research Institute", 1981].

La viscosité (probablement la plus grande différence entre les huiles végétales et le gazole) croît avec le degré de saturation de l'huile. Les huiles végétales sont généralement dix fois plus

visqueuses (figure 2.3) que le carburant diesel à 40 °C et trente fois plus visqueuses à 0°C [Bruwer et coll., 1980].



**Figure 2.3 :** Viscosité en fonction de la température pour l'huile de tournesol et le gazole [Bruwer et coll., 1980]

Il y a beaucoup de différences entre les propriétés physico-chimiques des huiles végétales et celles du gazole. Ces différences varient également d'une huile végétale à une autre. Le tableau 2.8 indique certaines propriétés relatives au gazole N°2 et à une huile brute de tournesol filtrée [Tahir et coll., 1982]. Alors que le gazole a une viscosité de 2 à 4.5 cSt à 38 °C, les huiles brutes ont une viscosité environ 10 fois supérieure [Stern R. et coll., 1983].

**Tableau 2.8 :** Propriétés des carburants

Caractéristiques	Diesel N°2	Huile brute de tournesol, filtrée
Densité	0.847	0.921
Pouvoir calorifique [kJ/litre]	38 400	36 800
Indice de cétane	48	28
Viscosité [mm²/s] à 0 °C	6.4	188
à 38 °C	2.4	34
Point de pulvérisation [°C]	-50	-9
Point trouble [°C]	-17	-7

[Tahir et coll., 1982]

Une autre différence importante entre le carburant diesel et les huiles végétales est le pouvoir calorifique (Pc). Les huiles végétales ont de 5 à 18% moins d'énergie que le gazole. Une équation empirique utilisée pour calculer le chaleur de combustion en kcal/kg, à partir des indices de saponification (Is) et d'iode (Ii) est la suivante :

$$Pc = 11\,380 - Ii - 9.15 * Is$$

Pc = pouvoir calorifique supérieur en kcal/kg (avec 1 kcal/kg = 4.18 kJ/kg),

Ii = indice d'iode,

Is = indice de saponification.

D'autres différences de propriétés physiques des huiles végétales par rapport au gazole sont : leur densité (élevée), leurs hauts points de turbidité, d'éclair et de pulvérisation. Les points éclair élevés réduisent les risques d'incendie causées par les huiles végétales. Quant aux points trouble et de pulvérisation élevés, ils sont à la base de la limitation de leur utilisation comme carburants sous les climats froids.

Le niveau de raffinage d'une huile végétale est aussi une propriété très importante. Les huiles brutes extraites contiennent des petites particules de graines, de gommes et de cires qui doivent être éliminées pour prévenir l'obturation prématurée des filtres à gazole et les dépôts dans certaines parties du moteur. Les niveaux de raffinage des huiles végétales doivent être définis comme suite :

1. Huile brute : huile extraite des graines et filtrée. L'extraction par la presse à vis ou au solvant doit être indiqué.
2. Huile brute dégommée : huile brute de laquelle a été éliminée une bonne partie de sa gomme. Une petite quantité d'eau est mélangée à l'huile pour hydrater les gommes, qui par la suite sont enlevées par centrifugation.
3. Huile raffinée, premier degré : huile traitée par une substance alcaline (hydroxyde de sodium par exemple) pour en éliminer les acides gras libres.
4. Huile totalement raffinée : huile raffinée au premier degré, traitée également par blanchissage (décoloration), hibernation ("winterising") et déodorisation. L'hibernation implique le refroidissement de l'huile pour produire une cristallisation partielle qui peut être enlevée

mécaniquement. Cette huile est convenable à la consommation humaine. Le blanchissage et la déodorisation ne sont pas nécessaires pour un carburant végétal.

En rapport avec le degré de raffinage nécessaire aux huiles végétales pour servir de carburant, seul le dégommage est nécessaire pour supprimer les phosphatides au cours de la filtration pour retenir les particules de plus de 4  $\mu$  [Bruwer et coll., 1980 ; Hunke et Barsic, 1981; Yarbrough et coll., 1982].

### 2.3. Les mélanges d'huiles végétales et de gazole

Les propriétés physiques des huiles végétales peuvent être améliorées quand elles sont mélangées avec le carburant diesel. La dissolution se fait de sorte qu'il ne peut pas avoir de séparation de phases. Les propriétés des mélanges sont généralement intermédiaires entre celles du gazole et des huiles végétales, voir tableau 2.9. Pour certains moteurs qui n'acceptent pas les huiles végétales brutes, certains mélanges riches en gazole peuvent être utilisés.

**Tableau 2.9 : Propriétés des mélanges d'huiles végétales avec le gazole**

Carburant	Viscosité à 37.8 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Densité à 15.6 °C	Point éclair [°C]	Point de pulvérisation [°C]	Indice de cétane	Pouvoir calorifique [kJ/kg]
Gazole de référence	3.46	0.8654	71	-50	44.3	44 694
Arachide						
25%	6.60	0.8789		-15	41.8	
50%	12.60	0.8922	84	-9	40.5	
100%	39.51	0.9176	328	-2	39.0	39 647
Maïs						
25%	6.85	0.8827		-21	42.0	
50%	11.37	0.8956	83	-21	40.0	
100%	33.46	0.9230	320	-19	34.4	39 461
Tournesol						
25%	6.40	0.8780		-20	42.1	
50%	10.75	0.8944	81	-19	40.8	
100%	33.46	0.9224	320	-9	33.4	39 565
Soja						
25%	6.25	0.8800		-25	43.6	
50%	11.28	0.8944	82	-19	41.9	
100%	32.31	0.9224	314	-9	41.9	39 007

## 2.4. Les esters d'huiles végétales et de graisses

Un autre moyen de changer les propriétés physiques d'une huile végétale pour qu'elle puisse être comparable à un combustible diesel est de changer sa composition chimique et de la transformer en ester. Cette réaction appelée, transestérification a été étudiée très largement par plusieurs chercheurs. Dans les années 40, plus d'une douzaine de brevets ont été délivrés à Dupont, Colgate et autres pour la conversion des huiles végétales en esters. Ces travaux font très souvent cas à l'alkoolyse des triglycérides avec un catalyseur alcalin afin d'obtenir les esters alkyles correspondants [*Bradshaw et Meuly, 1944*]. Beaucoup d'autres auteurs ont contribué à la connaissance de cette méthode [*Feuge et Gros 1949 ; Formo, 1954 ; Sridharan et Mathai, 1974*].

D'autre part, après la deuxième guerre mondiale, et sur recommandation de l'Institut de Recherche pour les Huiles et Oléagineux en France (IRHO), des tests sur les esters ont été entrepris à la station Bellevue de l'Institut Français du Pétrole (IFP), mais c'est seulement dans les années 80 que de nombreux chercheurs ont introduit les esters dans des nouveaux moteurs à injection directe [*Stern et coll., 1983*].

### 2.4.1. But de la réaction de transestérification

La décomposition thermique d'une huile, qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et d'un mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel ; l'étude conduit en même temps à :

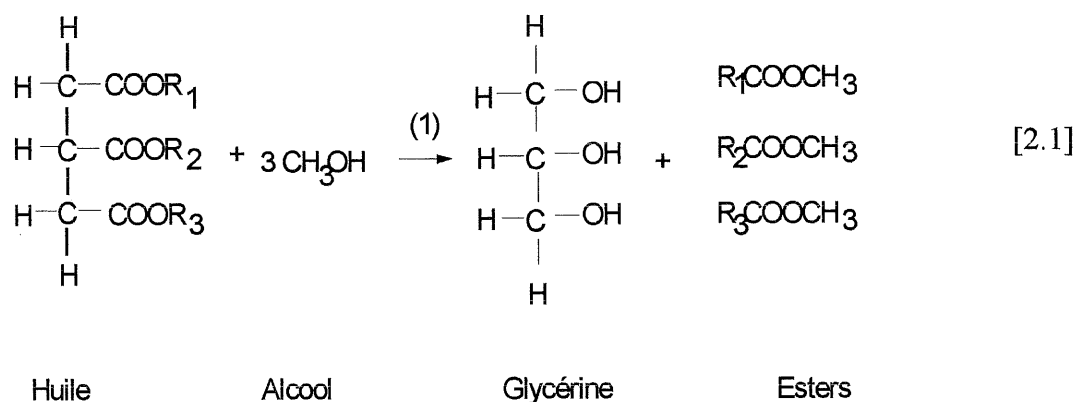
- 1) l'élimination totale de la glycérine,
- 2) la diminution du point d'ébullition de l'huile,
- 3) la diminution du point éclair de l'huile,
- 4) l'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique,
- 5) l'utilisation des sous produits dans l'industrie du savon et des détergents.

### 2.4.2. Réaction de transestérification

La réaction de transestérification permet de raffiner l'huile puisque la plus grande partie des phospholipides et des acides gras libres seront éliminés. L'acide gras libre disparaît complètement avec les catalyseurs basiques. En catalyse acide, l'ester reste encore acide, ce qui risque de poser

des problèmes. L'indice d'iode des esters méthyliques est pratiquement le même que celui des huiles brutes ; l'indice de saponification ne change pas. L'indice de peroxyde et l'acidité doivent être mesurés à nouveau. Lorsque la réaction est incomplète, il peut avoir présence de mono et diglycérides dans les esters. Il faut éliminer les monoglycérides par filtration ou éviter d'en former. Si l'alcool reste dans les esters, certaines de leurs caractéristiques peuvent être améliorées (qualité à froid, courbe de distillation, viscosité), mais au détriment de l'indice de cétane et du point éclair.

La fabrication d'esters méthyliques et éthyliques à partir des huiles végétales est donnée par la réaction de transestérification suivant l'équation [2.1].



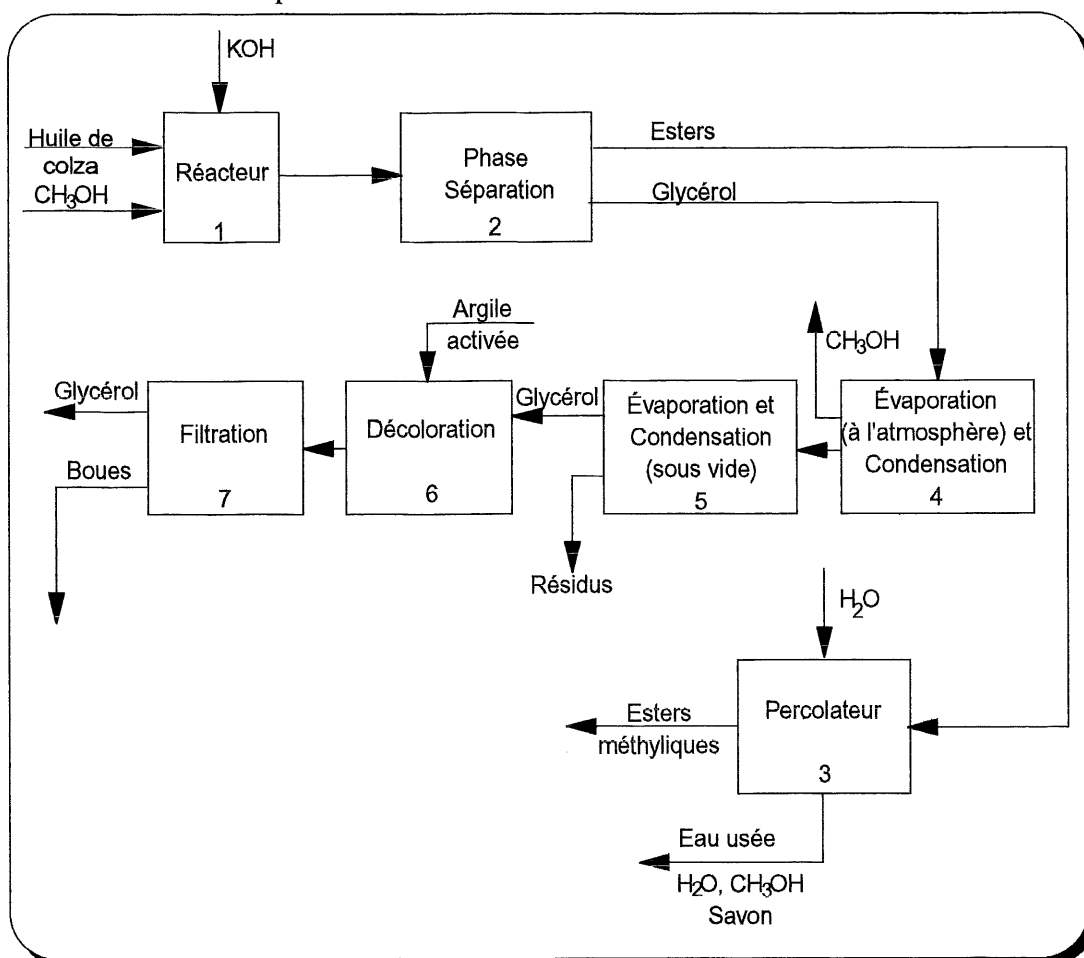
(1) = Catalyseur

#### 2.4.3. Procédés d'obtention des esters

Si la fabrication des esters méthyliques [Gateau et coll., 1985] à partir des huiles est réalisée individuellement dans de grandes unités, elle concerne généralement des produits destinés à des utilisations chimiques (détergents par exemple). Le fait d'utiliser les esters directement comme carburants oblige le fabricant à respecter des spécifications précises s'accompagnant de contraintes spécifiques (respect de certaines normes exigées pour le gazole par exemple). Aussi l'ester doit pouvoir être fabriqué dans des conditions relativement simples, à petites échelles avec un appareillage courant, ce qui exclut de distiller le produit final [Gateau et coll., 1985 ; Stern et coll., 1983]. Caringal [1989], a aussi proposé un processus de récupération et de purification du sous-produit glycérine produit pendant la réaction. La figure 2.4 montre un schéma de principe du procédé de transestérification.

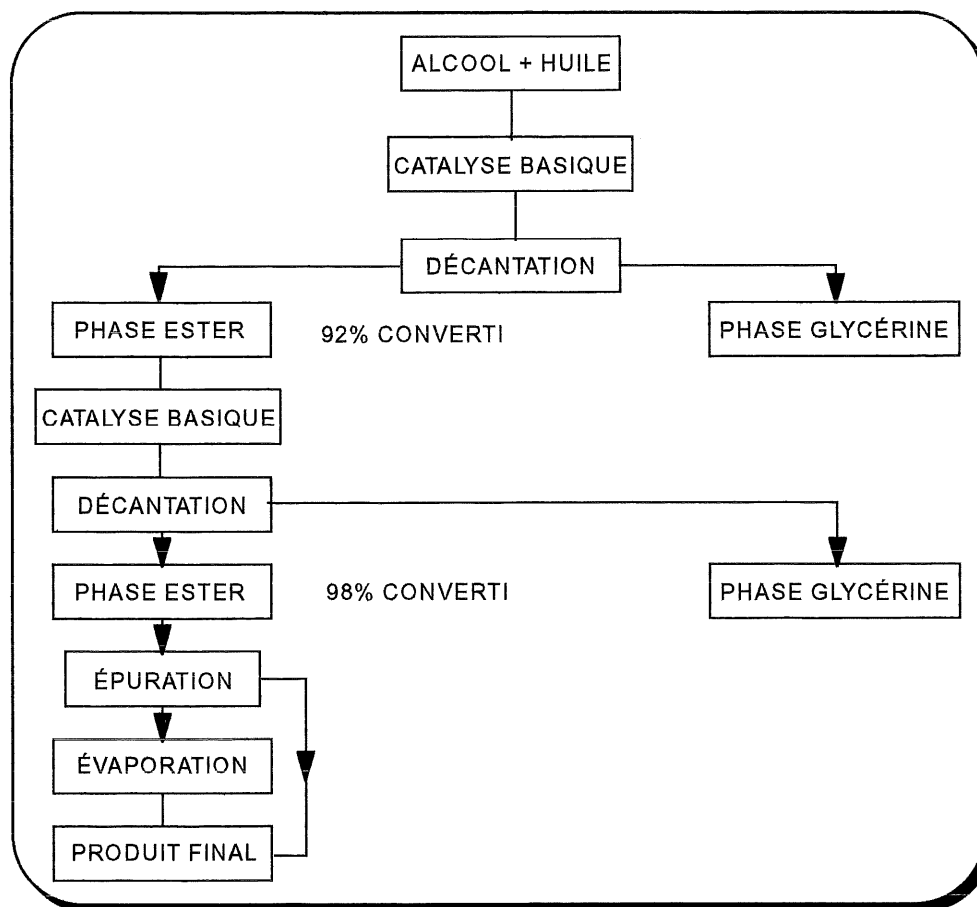


Un autre groupe de chercheurs [Korus et coll., 1992], ont soumis à l'éthanololyse des échantillons de 250 g d'huile de colza en utilisant 1% de catalyseur (NaOH ou KOH) ou 0.5% d'éthoxyde de sodium et deux types d'éthanol : l'éthanol 190 (95%) et l'éthanol 200 (100%). À la fin de la réaction, l'ester obtenu après la décantation a été mis dans une colonne et lavé en y aspergeant de l'eau. Des émulsions se forment lors du lavage et, 24-48 heures sont nécessaires pour observer une bonne séparation et un ester clair.



**Figure 2.4 :** Schéma de principe du procédé de transestérification complète  
[Caringal, 1989]

Pour la production d'esters à grande échelle, la contribution de l'Institut Français du Pétrole [Stern et coll., 1988], recourant à 2 systèmes catalytiques différents est très appréciable. Un système unique de catalyse basique a été employé lorsque l'huile à estérifier est dégommée et peu acide : procédé Esterfip 1 (figure 2.5). Les principales caractéristiques du procédé Esterfip 1 sont illustrées dans le tableau 2.10 de Stern et coll. [1988].



**Figure 2.5:** Schéma de principe du procédé IFP : Esterfip 1

[Stern, 1988]

**Tableau 2.10 :** Principales caractéristiques du procédé IFP : Esterfip 1

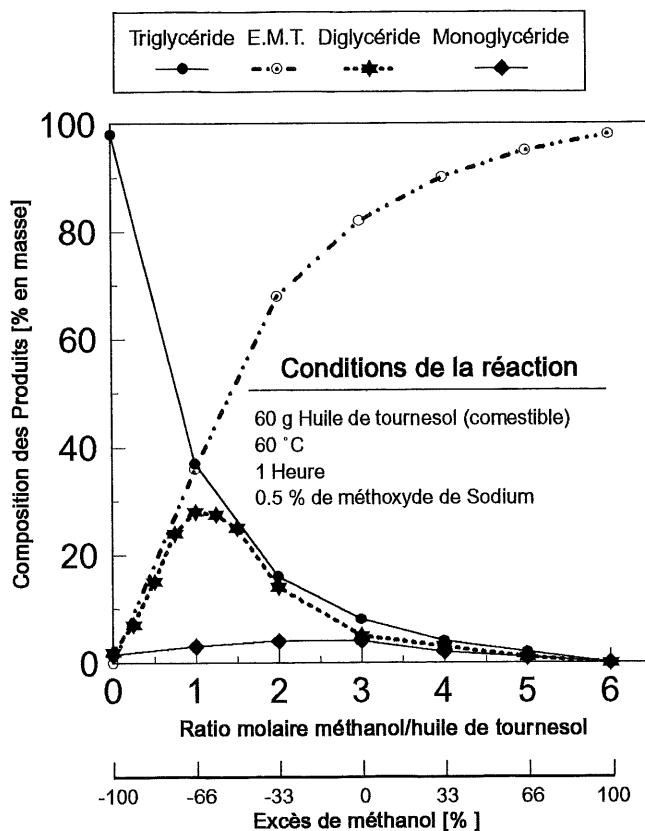
Matière première	Huile peu acide et méthanol sec
Conditions	T = 50-70 °C, 15-25 % de méthanol (sur la masse de l'huile utilisée) 2 catalyses basiques 1 épuration
Intérêt	Pas de filtration Pas d'évaporation Pas de lavage
Bilan	95-97 % en poids d'esters 97-99 % en pureté d'esters Glycérine facile à décolorer et à purifier

[Stern et Perdu, 1988]

#### 2.4.4. Caractéristiques et cinétique de la réaction

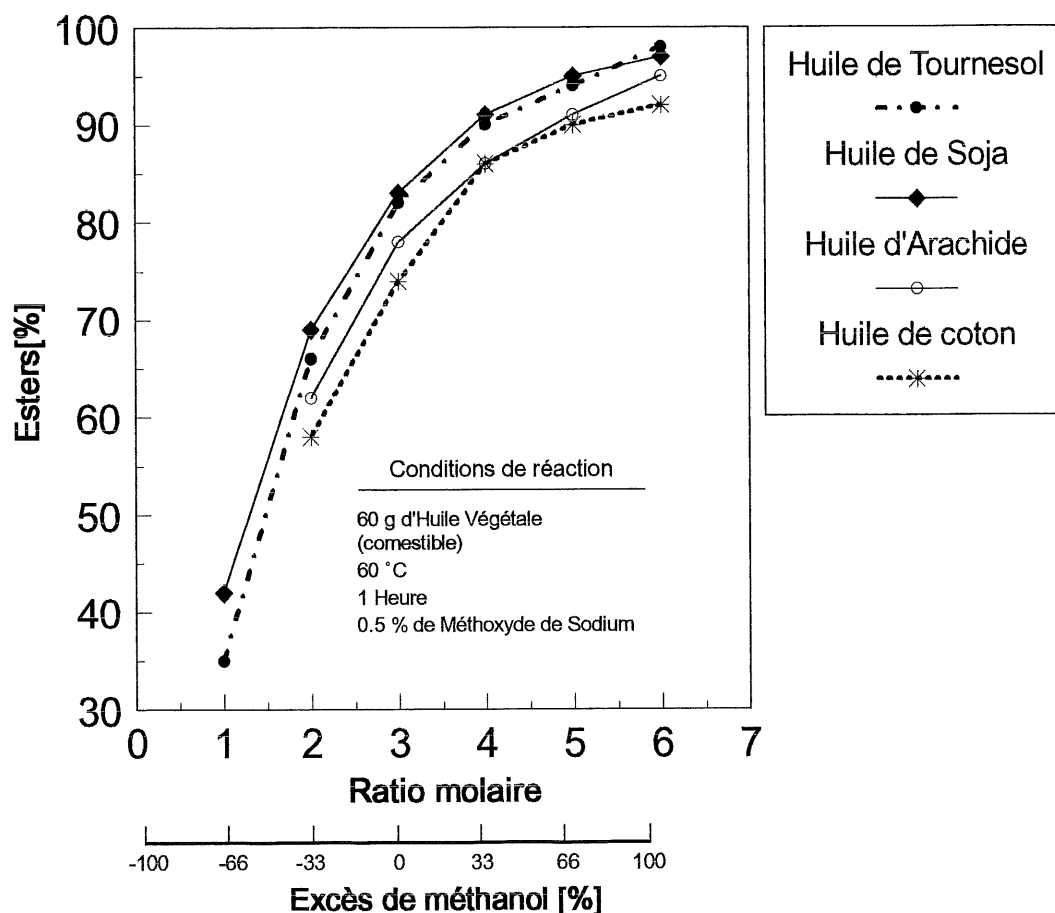
##### 2.4.4.1 Effet de la stoechiométrie

Une des variables les plus importantes qui affectent la formation d'esters est le ratio molaire de l'alcool par rapport à l'huile végétale. La stoechiométrie de la réaction nécessite 3 moles d'alcool pour 1 mole d'huile [ratio molaire 3:1] pour obtenir 3 moles d'esters d'acides gras et 1 mole de glycérol. Pour obtenir 90 et 97% de conversion en esters [Pryde et coll., 1984], des ratios molaires respectifs de 4:1 (33% d'excès de méthanol) et 6:1 (100% d'excès de méthanol) sont nécessaires. Pour un ratio théorique de 3:1 et moins, le pourcentage d'ester décroît rapidement avec une croissance correspondante en mono, di et triglycérides. Ce qui signifie que la conversion n'est pas complète ; la figure 2.6 montre la composition des produits lors de la transestérification de l'huile de tournesol en esters méthyliques d'huile de tournesol (E.M.T.) en considérant l'effet de la stoechiométrie. L'augmentation de ce ratio à plus de 100% d'excès n'augmente pas le rendement (qui est déjà voisin de 98-99%) et complique la récupération de glycérol. Elle entraîne en plus des coûts supplémentaires pour la récupération de l'alcool.



**Figure 2.6 : La composition des produits dans l'huile de tournesol transestérifiée**  
**Effet de la stoechiométrie [Pryde et Freedman, 1984]**

La figure 2.7 donne le rendement en esters méthyliques des huiles d'arachide, de soja, de coton et de tournesol. Il est à noter toutefois que ces huiles sont comestibles et ont été raffinées, blanchies, filtrées et désodorisées avant leur utilisation.

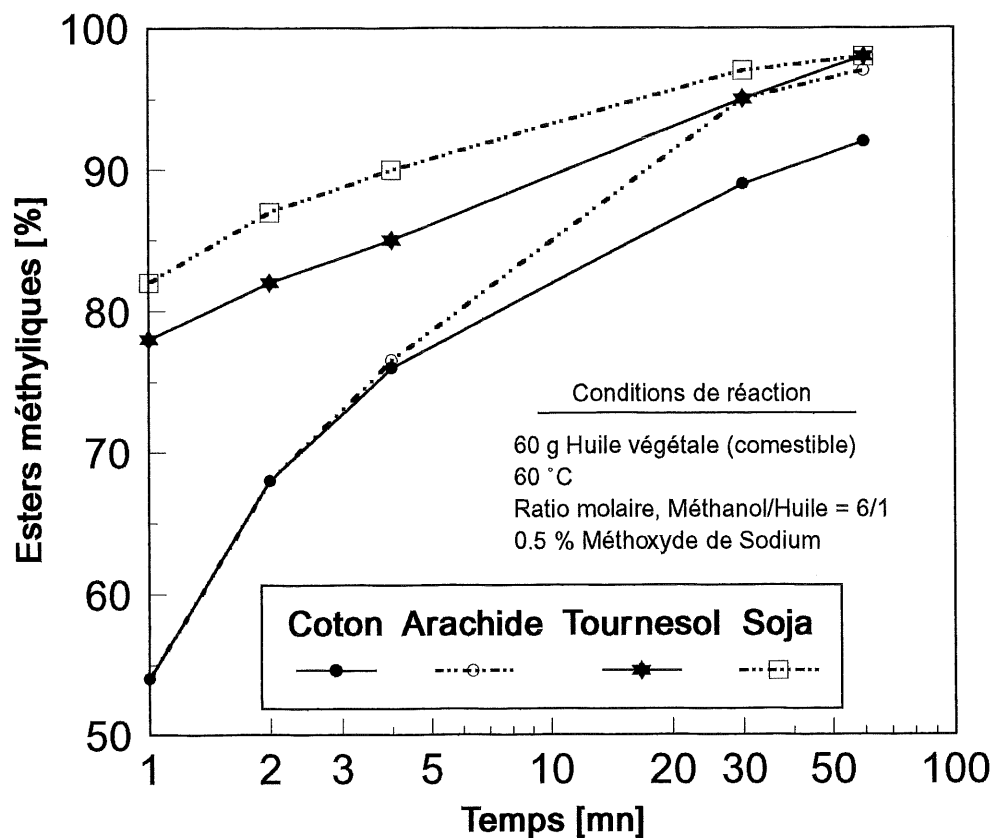


**Figure 2.7 :** *Pourcentage d'esters en fonction du ratio molaire de méthanol*  
**[Freedman, 1984]**

#### 2.4.4.2 Effet du temps de réaction sur l'alcoololyse alcaline

Lors de la transestérification de l'huile d'arachide, 80% de l'ester obtenu après 2 heures de réaction a été formé en 5 minutes [Feuge, 1949]. De même l'alcoololyse de l'huile de menhaden a conduit à des taux de conversion de 80-99% en utilisant plusieurs variétés d'alcools, à des températures de 60-100 °C pour un temps de réaction compris entre 2-60 minutes. La méthanolyse des huiles d'arachide, de soja, de coton et de tournesol raffinées a été rapportée par Freedman [1984]. La figure 2.8 indique l'effet du temps de réaction sur le pourcentage de la

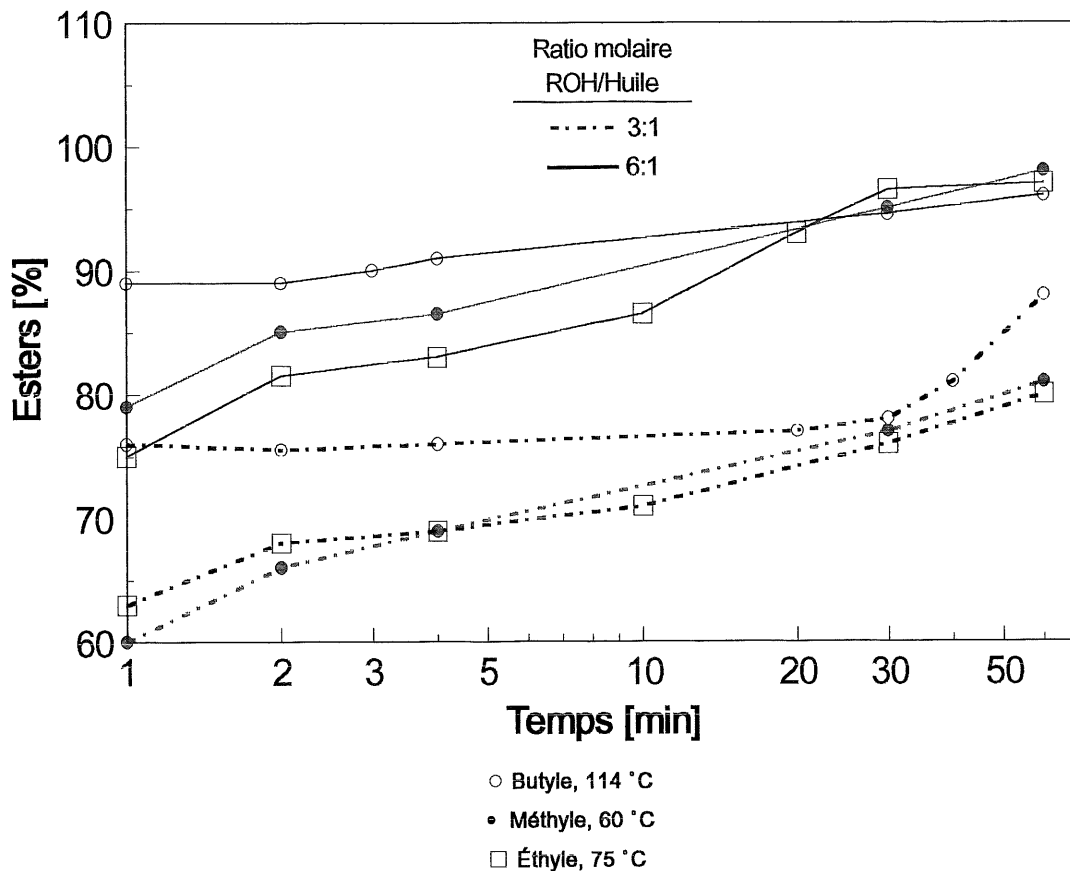
conversion lorsque 100% d'excès de méthanol, c'est à dire un ratio molaire de 6:1 a été utilisé. Alors qu'à la première minute, on observe près de 80% de conversion pour les huiles de soja et de tournesol, le taux de conversion des huiles de coton et d'arachide n'excède guère 55%. Cependant, après 60 minutes de réaction, la conversion (sauf pour l'huile de coton) atteint 95%.



**Figure 2.8 : Effet du temps de réaction en catalyse basique**  
[Freedman et coll., 1984]

#### 2.4.4.3 Effet de la nature de l'alcool

La figure 2.10 illustre le taux de conversion lors de la réaction de transestérification de l'huile de tournesol avec le méthanol, l'éthanol et le butanol. Quelque soit le ratio molaire alcool/huile utilisé (3:1 ou 6:1), le taux de conversion est plus élevé qu'avec le butanol que l'éthanol ou le méthanol. Ceci est dû à la température de réaction qui doit être augmentée en fonction de la température d'ébullition de l'alcool utilisée.



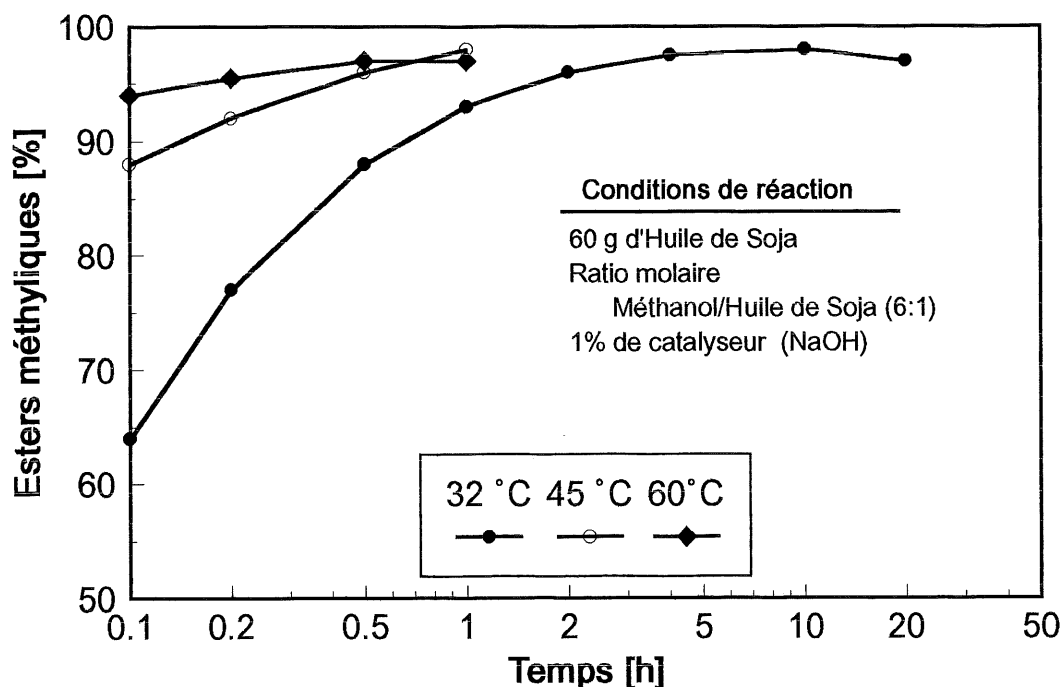
**Figure 2.9 : Transestérification de l'huile de tournesol en esters de méthyle, d'éthyle et de butyle [Freedman et coll., 1984]**

#### 2.4.4.4 Effet de la température

L'alcoolyse alcaline des huiles végétales est normalement faite aux environs du point d'ébullition de l'alcool utilisé. Cependant, des chercheurs ont rapporté que la réaction peut se faire à la température ambiante. **Fuls et Hugo [1981]** rapportent qu'un rendement de 90% d'esters éthyliques est atteint lors de l'alcoolyse à grande échelle de l'huile de tournesol en catalyse basique, à la température ambiante.

**Freedman et coll. [1984]** ont étudié la méthanolyse de l'huile de soja raffinée à 60, 45 et 32°C en utilisant les conditions de la figure 2.10. À cause de l'exothermicité de la réaction, lorsque le catalyseur est ajouté au mélange réactionnel à la température ambiante de 28°C, la température s'élève à 32°C dans le mélange. Après 0.1 heure de réaction, les esters présents dans les réactions à 60, 45°C et 32°C représentent 94, 87 et 64% de la masse d'huile utilisée. Après 1 heure de

réaction, le taux de conversion est identique (96%) pour les réactions à 60 et 45°C, et un peu plus bas (92%) pour celle à 32°C. Après 4 heures de réaction, le taux de conversion de la réaction à 32°C dépasse légèrement les autres (98%).



**Figure 2.10 :** Effet de la température et du temps de réaction sur la formation d'esters de méthyle [Freedman et Pryde, 1984]

#### 2.4.4.5 Effet du catalyseur

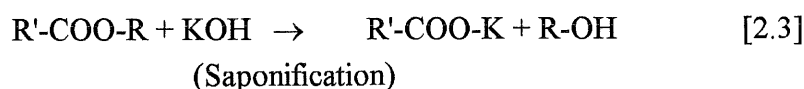
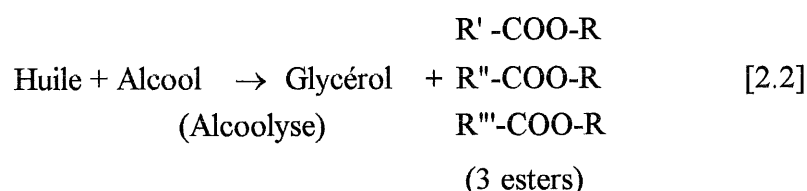
Une des caractéristiques les plus importantes de la réaction de transestérification est la nature et la qualité du catalyseur. La revue de la littérature nous donne une large vision sur les divers catalyseurs utilisés jusque là pour mener cette réaction. La catalyse peut être alcaline ou acide selon les types d'huiles utilisées, et, particulièrement selon leur acidité.

##### A) Catalyse alcaline

Les catalyseurs utilisés pour faire la catalyse basique sont regroupés généralement en deux groupes : les catalyseurs naturels et les catalyseurs industriels. Plusieurs chercheurs ont travaillé dans ce domaine et des résultats satisfaisants ont été trouvés aussi bien avec les premiers qu'avec les seconds.

#### A1) La catalyse alcaline et les catalyseurs naturels

Les catalyseurs naturels sont constitués des cendres et résidus de carbonisation. Parmi les nombreux catalyseurs d'alcoolyse [Graille et coll., 1985], des catalyseurs minéraux naturels c'est à dire des composés susceptibles d'être facilement disponibles sont préférables : argiles de carbonate de calcium (sédiments de calcaires), chaux, magnésie (sédiments dolomitiques), zéolithes (terrains volcaniques). Cependant, des catalyseurs tels que les faugéasites, le montmorillonite, les tamis 4A et la magnésie sont inactifs dans certaines conditions de réactions. D'autres catalyseurs tels que la chaux donnent des rendements en esters faibles et une formation de savons s'en suit. Ces savons sont des produits secondaires qui résultent de l'hydrolyse des fonctions esters avec un pourcentage plus élevé quand on utilise l'éthanol ; lorsque le méthanol est utilisé le pourcentage de conversion est plus faible (équations 2.2 et 2.3).



Le rapport des ions alcoolates et hydroxydes dépend d'une part de la nature de l'alcool (méthanol, éthanol) et, d'autre part de la teneur en eau du milieu [Hartman et coll., 1956 ; Aliwas et coll., 1969]. Une même proportion d'eau favorise plus la forme d'ions hydroxydes dans l'éthanol que dans le méthanol [Glass R., 1971]. Avec l'éthanol 96 (azéotrope d'éthanol-eau) et l'hydroxyde de potassium comme catalyseur, dans les conditions expérimentales de Graille et coll. [1985], les rendements en esters ne dépassent pas 80%. L'augmentation de la proportion de catalyseur a pour effet d'accroître la proportion de savons qui peut atteindre 30%.

Parmi les catalyseurs basiques testés, les carbonates de potassium sont les plus actifs aussi bien pour la méthanolyse que pour l'éthanololyse. Les propriétés catalytiques des cendres provenant des chaudières d'huileries ont été étudiées [Graille, 1985]. Ces cendres, provenant très souvent des cocotiers et des rafles de palmiers, possèdent une teneur élevée en ions carbonate de



potassium . Pour constituer un catalyseur d'alcoolyse efficace, les cendres doivent posséder les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- teneur élevée en carbonates,
- bonne solubilité dans le méthanol et l'éthanol,
- absence de composés insolubles.

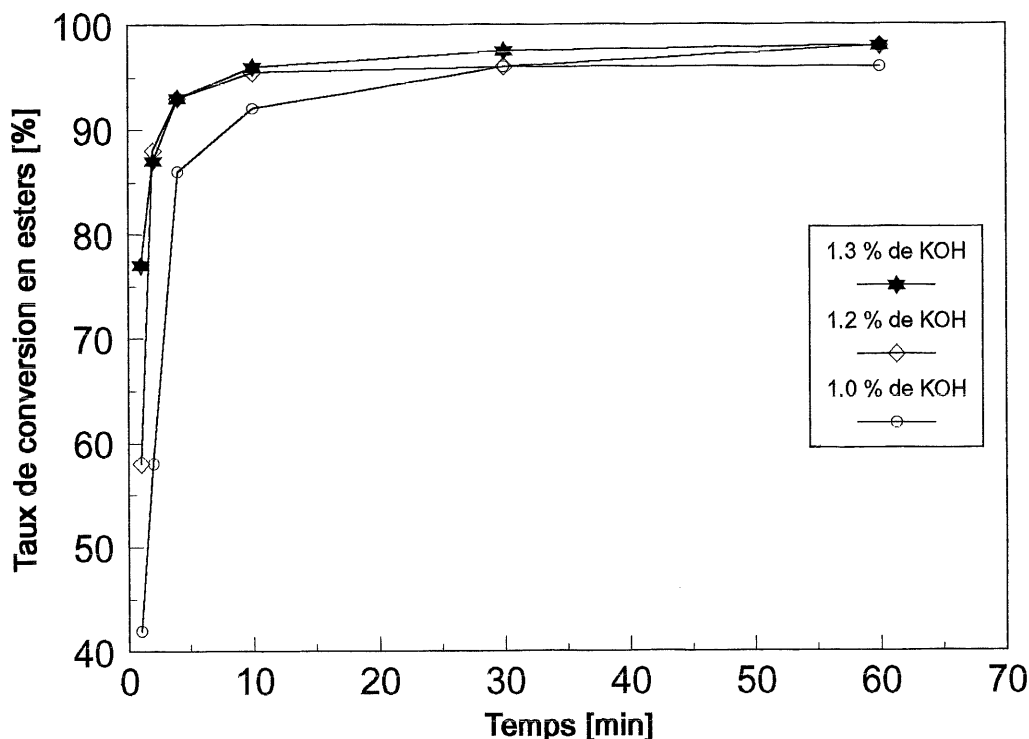
#### A2) *La catalyse alcaline et les catalyseurs industriels*

Les catalyseurs les plus couramment utilisés pour une réaction de transestérification sont les hydroxydes de potassium et de sodium. Ces catalyseurs, pas chers et facilement manipulables ont été employés dans la majorité des travaux d'alcoolyse avec une quantité de 0.6% en masse par rapport à la masse de l'huile de colza utilisée [*Mittelbach et coll., 1983*] lorsque le méthanol absolu est utilisé.

Un des points importants à considérer lors de la catalyse basique des huiles végétales est la vitesse à laquelle la réaction se déroule en présence du méthoxyde de sodium. Les études cinétiques montrent que les esters de butyle, de méthyle et d'éthyle d'huile tournesol sont formés en proportion de 88, 80 et 76% (par rapport à la masse d'huile) respectivement après 1 minute [*Pryde et coll., 1983*]. Après 1 heure de réaction, les pourcentages des esters de méthyle, d'éthyle et butyle sont de 98, 96 et 96% respectivement. En catalyse basique, où 100% d'excès de méthanol est utilisé, la transestérification est complète en 1 heure. Le mélange réactionnel doit être anhydre (moins de 0.3% d'humidité) et l'huile végétale doit avoir une acidité libre de moins de 0.2%. L'eau et l'acidité détruisent toutes les deux le catalyseur. *Peterson et Scarrah [1984]* ont fait des recherches sur l'utilisation de 28 différents catalyseurs hétérogènes. Ils rapportent d'une part, un long temps de réaction (24 heures) pour l'obtention raisonnable (>80%) d'esters, et d'autre part quelques problèmes de dissolution des catalyseurs qui peuvent conduire à la formation d'acides gras non désirés.

La figure 2.11 illustre le taux de conversion en esters d'une huile végétale, en utilisant 1.0, 1.2 et 1.3% de KOH comme catalyseur. Avec diverses concentrations d'hydroxyde de potassium, *Peterson et coll. [1991]* ont effectué ces essais illustrant l'inutilité d'augmenter la quantité de catalyseur à partir d'une certaine valeur (1.3% en poids d'huile). Donc, si le pourcentage de

catalyseur est assez élevé, son utilisation ne servira qu'à compliquer la réaction : augmenter le taux de saponification par exemple.



**Figure 2.11 : Taux de conversion pour 3 concentrations différentes de KOH [Madsen, 1985]**

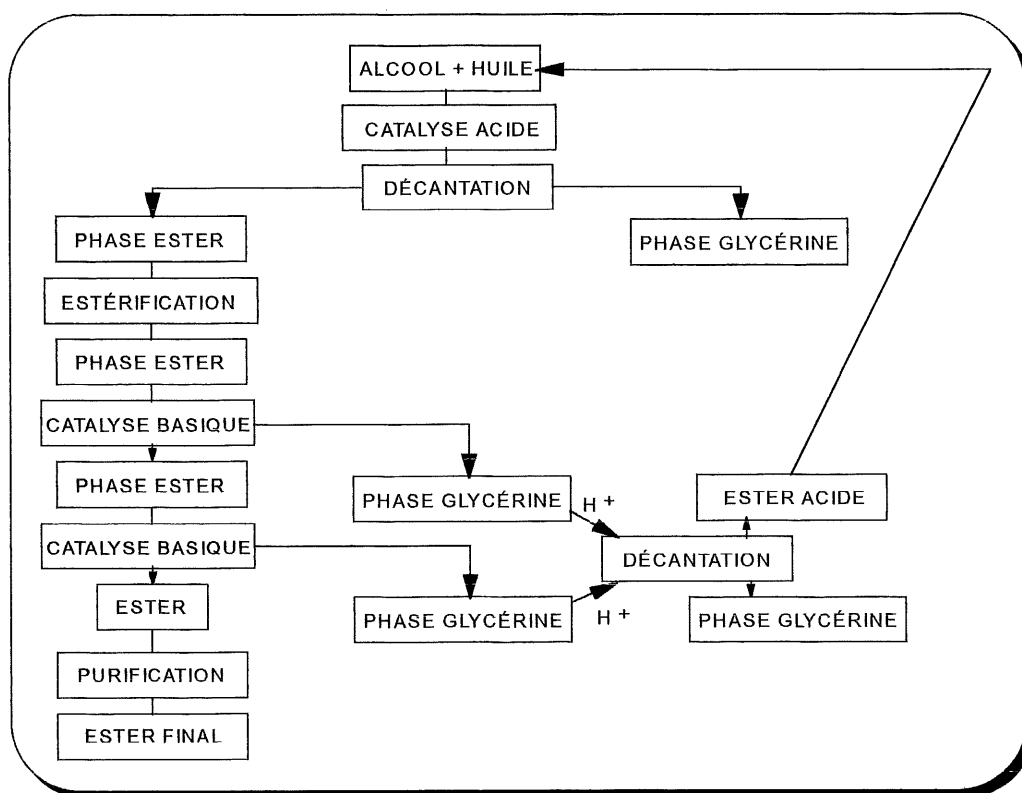
#### B) Catalyse acide

La réaction en catalyse acide est utilisée lorsque les huiles utilisées sont faibles en gras, ont un degré d'acidité élevé ou alors contiennent de l'eau. Les acides gras pourraient désamorcer le catalyseur alcalin et le rendre alors inactif. Il est connu que la catalyse alcaline est beaucoup plus rapide que la catalyse acide [Keim, 1945]. Alors qu'à température ambiante, la réaction en catalyse basique se déroule rapidement, la réaction en catalyse acide nécessite une température supérieure à 100°C pour se dérouler [Sridharan, 1974]. Le temps de réaction peut varier de 3 à 48 heures sauf lorsque la réaction se passe à haute température et à haute pression [Allen, 1945].

Pryde et coll. [1983], rapportent que seulement des traces d'esters sont formées avec 1% d'acide sulfurique après 1 heure de réaction. Un ratio molaire de 30:1 de méthanol/huile de soja et 44 heures de chauffage du mélange réactionnel sont nécessaires pour la catalyse acide. Cependant, en 4 heures de temps, lorsque l'alcool butylique est utilisé, un pourcentage de conversion de 98%

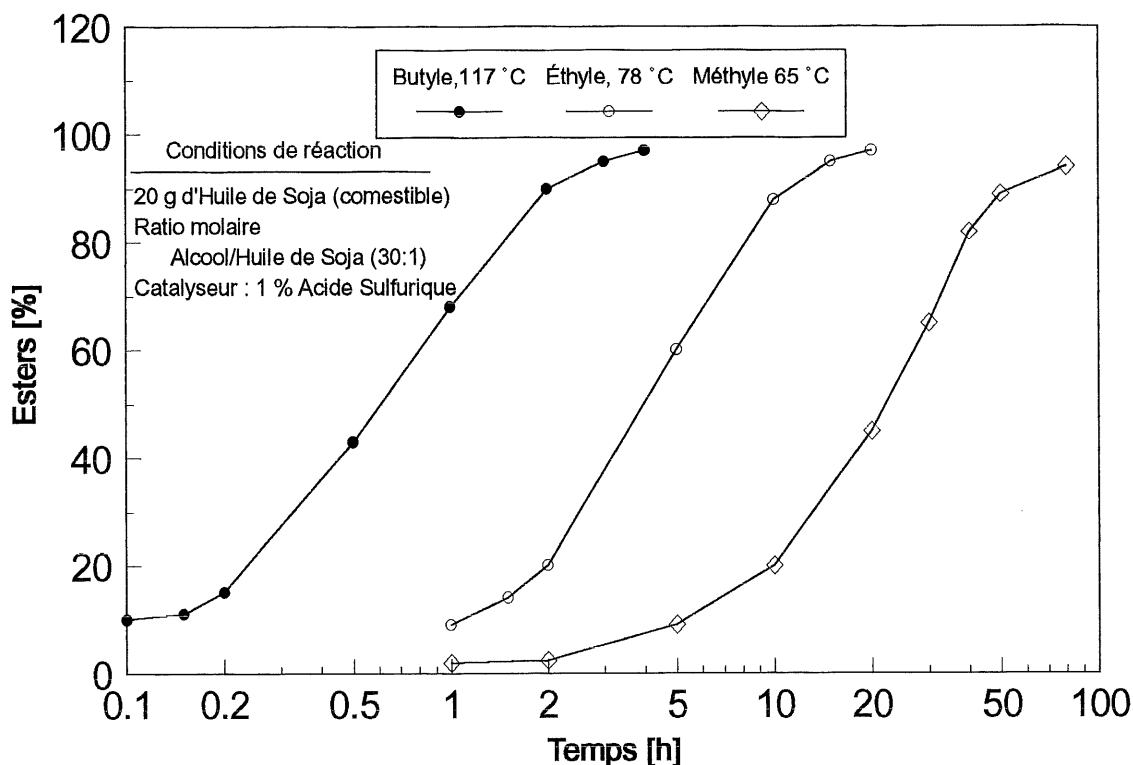
est observé avec 1% d'acide sulfurique. Ce haut taux de conversion est certainement dû à la température élevée de 114°C à laquelle se déroule la réaction, comparativement aux 60 °C lorsque le méthanol est utilisé comme alcool.

Si l'on veut maintenir l'utilisation de l'éthanol 96, l'emploi des catalyseurs acides tels que les acides sulfurique et chlorhydrique est recommandé [Poré J., 1951, 1960]. On obtient de bons résultats avec l'huile de palme raffinée et l'acide sulfurique (4% par rapport à l'huile) lors de l'utilisation de l'éthanol 96 en large excès (10 équivalents stoechiométriques). Le rendement en esters éthyliques est de 97% au bout de 10 heures de réaction. Pour des conditions expérimentales identiques [Graille et coll., 1985], mais avec une huile d'acidité élevée (38%), les rendements en esters éthyliques avec l'éthanol 100 et l'éthanol 96, sont respectivement de 95 et 90% en utilisant l'acide chlorhydrique comme catalyseur. Quant au procédé Esterfip 2 [Stern, 1988], il permet de faire la conversion des huiles végétales avec un rendement approchant 100%. Les principales caractéristiques du procédé Esterfip 2 sont illustrées par la figure 2.12 suivante.



**Figure 2.12 : Schéma de principe du procédé IFP : Esterfip 2**

**Harrington et D'Arcy-Evans [1985]** ont utilisé 30% en masse d'acide sulfurique comme catalyseur lors de la méthanolyse de l'huile de tournesol avec un ratio molaire de 100:1. Le taux de conversion a atteint 95% en 5 heures de réaction. D'autre part, la figure 2.13 montre les rendements de conversion de l'huile de soja lors de son alcoololyse, en utilisant les alcools méthylque, éthylique et butylique en présence de 1% d'acide sulfurique par rapport à la masse de l'huile utilisée.



**Figure 2.13 : Conversion de l'huile de soja en esters de méthyle, d'éthyle et de butyle**  
[Freedman, 1984]

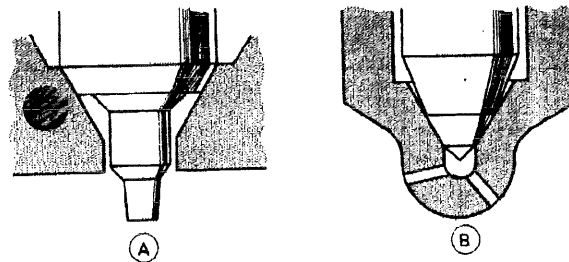
**Conclusion :** La réaction de transestérification peut donner des bons rendements de conversion aussi bien en catalyse basique qu'en catalyse acide. Cependant, la catalyse acide consomme beaucoup d'alcool même si elle donne des hauts taux de conversion pour les huiles fortement acides. C'est pourquoi, il est préférable d'utiliser la catalyse basique pour la transestérification des huiles d'acidité libre de 15-20, en utilisant un alcool de haut point d'ébullition (le butanol par exemple).

## 2.5. Essais de carburants de substitution dans les moteurs diesels

Deux grandes périodes ont marqué la relance de la recherche en matière de combustibles de substitution dans les moteurs diesels : avant 1950 (pendant la guerre), où l'effort de guerre a créé le besoin de recherche de nouvelles sources d'énergie, ensuite la première crise pétrolière des années 1973 durant laquelle le prix du pétrole brut a monté de 2 à 12 \$ US/baril.

Dans cette section une certaine différence sera faite entre les divers carburants qu'utiliseront les divers moteurs : huile végétale pure (ou non modifiée), esters d'huiles végétales et mélanges de carburants. Les moteurs diesels modernes, sont construits pour fonctionner avec un carburant diesel standard. Pour tourner aux huiles végétales, il est nécessaire non seulement de changer les propriétés physico-chimiques des huiles afin de les rendre comparables au gazole, mais aussi de refaire le design de certaines caractéristiques des moteurs. Aussi, pour faire une comparaison directe entre les combustibles de remplacement et le combustible diesel, les moteurs diesels seront classés en deux groupes : moteurs à injection directe et à injection indirecte.

Outre certaines différences internes de construction des moteurs (chambre de combustion par exemple), l'une des différences principales entre l'injection directe et indirecte reste la forme des injecteurs, comme l'illustre la figure 2.14 : injecteur à trous pour les moteurs à injection directe et injecteur à aiguille (ou à téton) pour les moteurs à injection indirecte. Cette revue de la littérature fera apparaître à la fois les tests de performances et d'endurance des moteurs.



***Figure 2.14 : Modèles d'injecteurs utilisés dans les moteurs à injection directe et indirecte***

A = injecteur à aiguille (moteur à injection indirecte)  
B = injecteur à trous (moteur à injection directe)

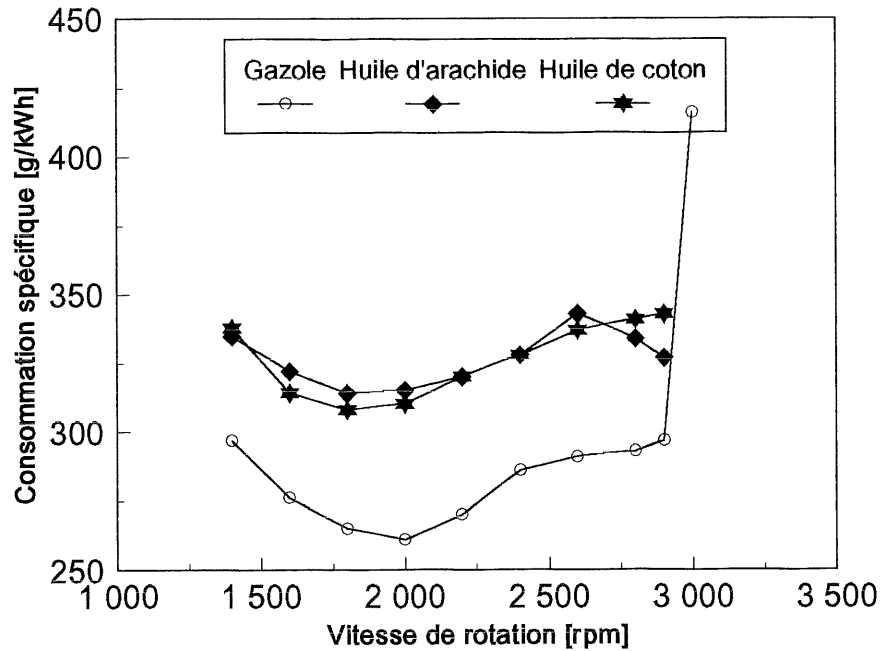
### 2.5.1. Combustibles végétaux non modifiés

#### *2.5.1.1 Essais de performances*

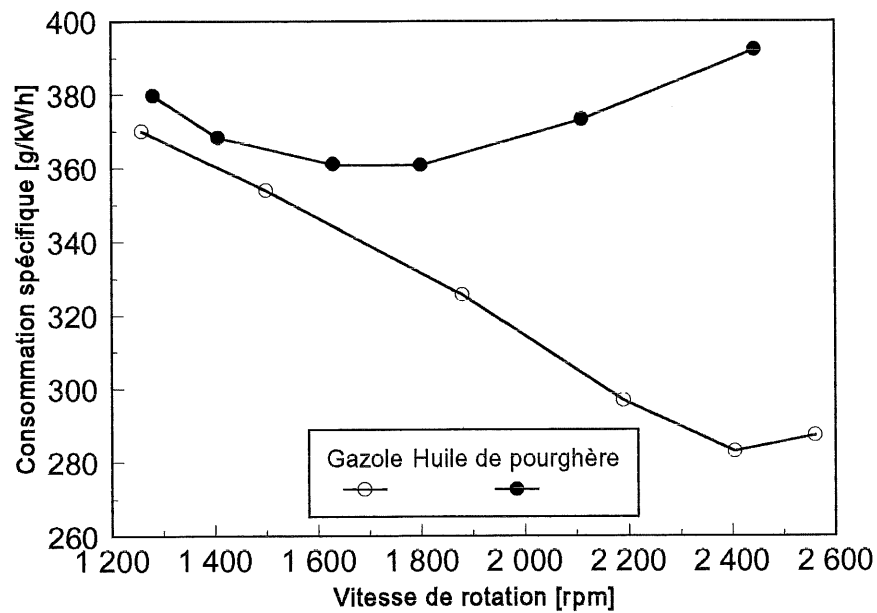
Les essais de performances sont effectués sur un banc d'essai sur lequel on relève certains paramètres classiques (puissance, rendement, consommation, émission de polluants, température à l'échappement...). Toutes les conditions possibles de régime et de charge sont à considérer, et, l'expérimentation est complétée par des mesures plus "fines", telles les conditions d'injection, le calage du cycle [*Stern et coll., 1983*].

Plusieurs chercheurs font mention d'une certaine décroissance de la puissance avec les huiles végétales mais d'autres chercheurs ont pu démontré le contraire. L'abaissement maximal de la puissance lors du fonctionnement avec les huiles végétales, démontré par *Kaufman et coll. [1981]* était de 9%, tandis que l'augmentation maximale (en puissance) rapportée par *Quick [1980]* était de 7%. Toutefois à consommation de carburant égale, une puissance plus basse avec les huiles végétales est attendue par rapport au gazole [*De Vedia, 1944*].

La consommation spécifique est plus élevée pour les huiles végétales que pour le gazole, avec quelques rares exceptions. Une consommation spécifique élevée est observée parce que les huiles végétales ont un pouvoir calorifique plus bas que le gazole [*Barsic et Humke, 1981*]. Cependant *Aggarwal et Coll. [1952]* ont établi que les taux de consommation n'étaient pas excessifs comme prévu sur la base du pouvoir calorifique. L'augmentation dans la consommation en carburant atteint 20% lorsque l'huile de palme est utilisée [*Imperial Institute, 1922*]. Des essais de performances d'un moteur Hatz E89 à précombustion avec le gazole puis avec l'huile brute de pourghère, effectués par *Haïdara [1989]*, ont démontré qu'à certaines charges les consommations spécifiques peuvent se rapprocher, mais en général sont plus élevées à pleine charge lorsque l'huile brute est utilisée (figure 2.15 a et b). Le seul cas de baisse de consommation spécifique (2.9% par rapport au gazole) lorsque l'huile de tournesol 100% a été utilisée dans un moteur turbo-diesel à injection directe est rapporté par [*Bruwer et coll., 1980*].



(a)



(b)

**Figures 2.15 (a, b) : Consommation spécifique effective d'un moteur Hatz E 89**

La comparaison entre carburants de différents pouvoirs calorifiques peut aussi se faire en se basant sur l'efficacité thermique qui est une mesure de la capacité d'un moteur à convertir

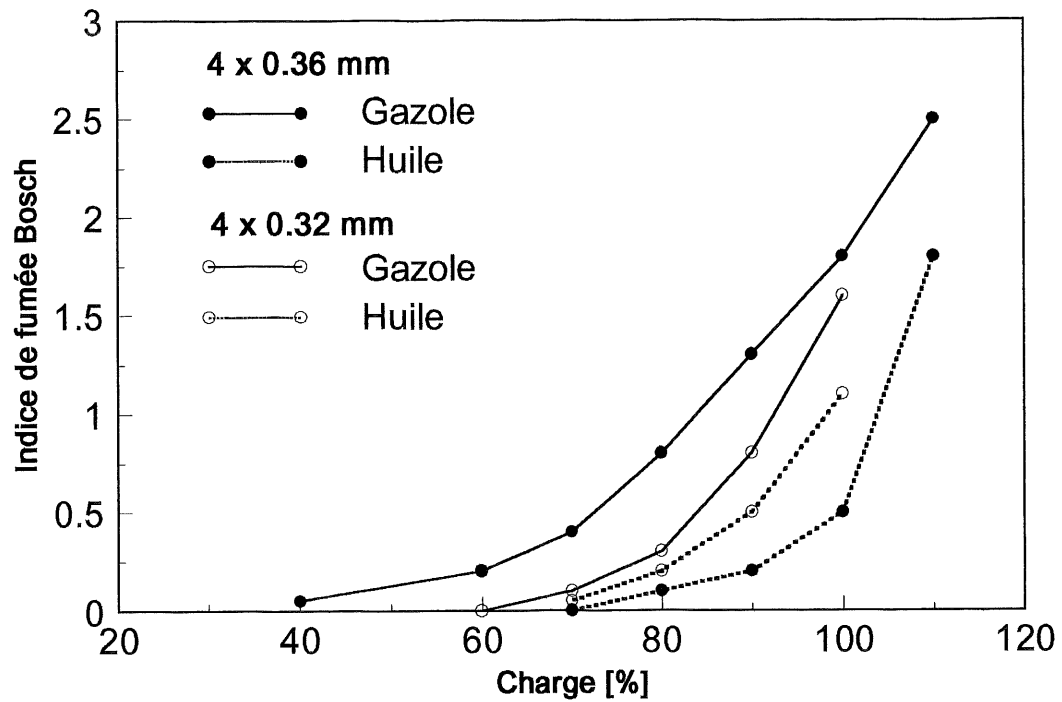
l'énergie d'un carburant en travail utile. Les résultats présentés par *Bruwer et coll. [1980]* étaient typiquement dans l'échelle des différences d'efficacité qui avaient été trouvées et qui s'échelonnent d'une décroissance de 3.9% à une croissance de 9.9% en efficacité thermique pour l'huile de tournesol comparée au diesel. *Cruz et coll. [1980]* trouvèrent que les huiles végétales donnent des efficacités faibles par rapport au gazole lorsqu'un moteur diesel à injection directe est utilisé, mais conduisent à des meilleurs efficacités avec les moteurs à injection indirecte .

Plusieurs chercheurs ont rapporté une décroissance de fumée noire pendant l'utilisation des huiles végétales. *Quick [1980]* rapportait une baisse de fumée de 50% à l'échappement. Des résultats allant aux deux extrêmes ont été trouvés par *Bruwer et coll. [1980]*. Durant ces essais, cinq moteurs ont donné une réduction en fumée au delà de 71% pour des huiles végétales, mais quatre autres moteurs ont donné une augmentation (en fumée) supérieure à 27% .

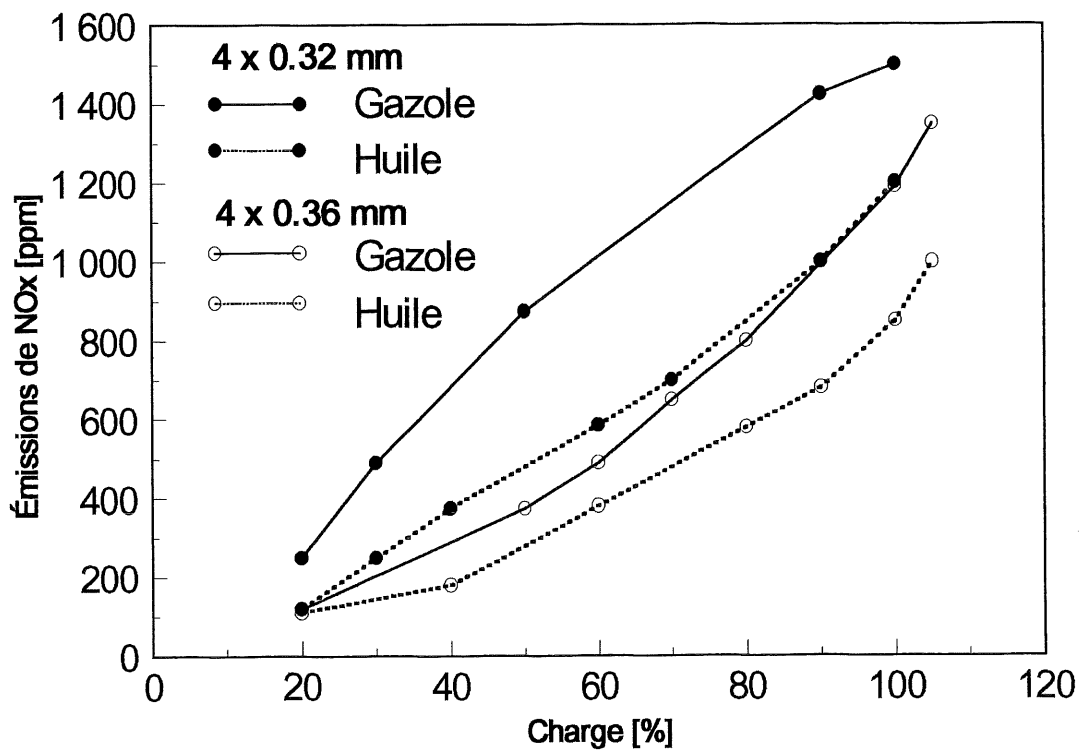
Des différences significatives dans les émissions à l'échappement (figures 2.16 et 2.17) pour les tests avec les huiles végétales comparativement au gazole ont été rapportées par *Barsic et Hunke [1981]* ; *Varde et coll. [1981]*. Les oxydes d'azote baissent légèrement lorsqu'on utilise les huiles végétales. Les émissions d'hydrocarbures imbrûlés avec une huile végétale (figure 2.18) étaient de 50% plus élevées sous les charges élevées, mais diminuent aux moyennes et faibles charges. Les émissions du monoxyde de carbone (CO) augmentent légèrement aux basses et moyennes charges et décroissent un peu aux charges élevées. Les émissions de particules augmentent légèrement aux pleines charges.

Plusieurs chercheurs ont rapporté que les huiles végétales causent des dépôts de carbone durs sur les têtes de cylindres, les soupapes, les nez d'injecteurs, les têtes de pistons. Ces dépôts sont essentiellement dus à une mauvaise pulvérisation (elle même due à la viscosité élevée des huiles végétales) lors de l'injection. Cette situation peut s'améliorer en réduisant la viscosité des huiles végétales par chauffage et/ou par dilution. Comme rapporté par *Bruwer et coll. [1980]*, l'accumulation de carbone autour des orifices des nez d'injecteurs causent une augmentation de fumée à l'échappement.



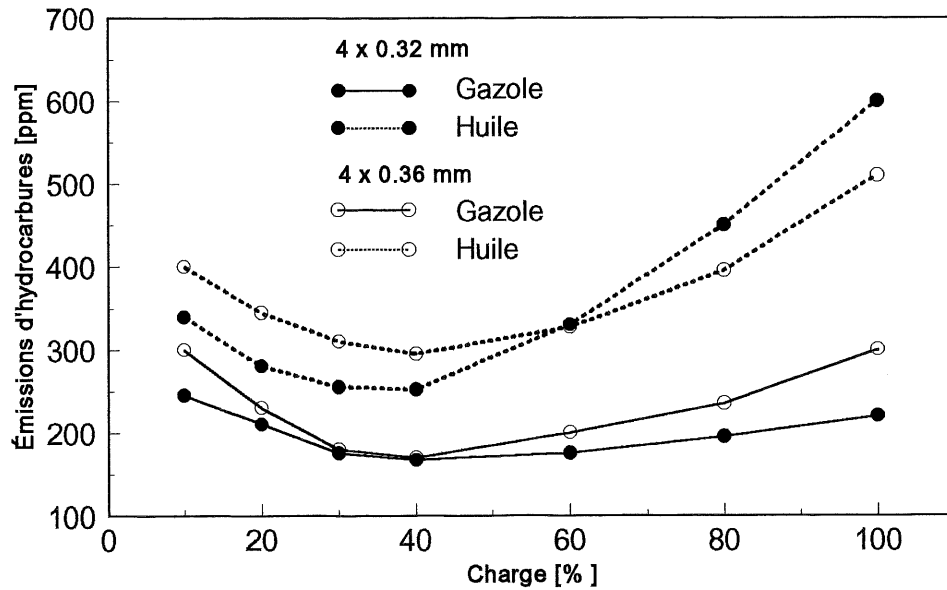


**Figure 2.16 :** Émissions de fumée avec divers carburants



**Figure 2.17 :** Émissions de NO<sub>x</sub> de divers carburants

N.B.: 4x0.36 mm et 4x0.32 mm indiquent le nombre et la dimension des trous des injecteurs (à trous).



**Figure 2.18 : Émissions d'hydrocarbures avec divers carburants**

*N.B.: 4x0.36 mm et 4x0.32 mm indiquent le nombre et la dimension des trous des injecteurs (à trous).*

Des difficultés au démarrage d'un moteur froid avec une huile végétale à la température ambiante sont également rapportés. Un système de démarrage au gazole est conseillé dans ces conditions, puis à l'aide d'un robinet "by-pass", la conduite de l'huile végétale est ouverte [Haïdara, 1989]. Des essais de démarrage à froid d'un moteur Hatz E89 à l'huile de pourghère ont permis de constater qu'après 70 h, le moteur ne parvient plus à démarrer facilement. Le nez d'injecteur ainsi que la tête de la bougie de préchauffage ont été encrassés. Le tarage de l'injecteur a montré que même le gazole ne pouvait plus être pulvérisé ; il goutte à la pression de tarage de 150 bars. Après avoir nettoyé l'injecteur, le moteur a pu redémarrer facilement. Lorsque le moteur est chaud (ou même tiède), le démarrage à l'huile végétale est aussi facile que s'il se faisait au gazole [Walton, 1938 ; Seddon, 1942 et Fang, 1949 ; Haïdara, 1989]. Contrairement aux études antérieures, Bruwer et coll. [1980] ont rapporté que 7 tracteurs sur 9 ont démarré avec 100% d'huile de tournesol à des températures inférieures à 0°C.

#### 2.5.1.2 Essais d'endurance

Les performances à court terme des moteurs diesels non modifiés avec l'utilisation des huiles végétales peuvent être satisfaisantes, mais des chercheurs ont rencontré des problèmes pendant les essais à long terme. L'encrassement des nez d'injecteurs peut dégrader l'atomisation du

carburant et conduire aux problèmes de formation de coke, de gommage et de blocage des segments, de dilution de l'huile du carter et de polymérisation subséquente de l'huile de lubrification.

A.) Moteurs à injection directe

A.I) Dépôts moteurs

Des tests furent menés sur une huile végétale dans un moteur diesel [De Vedia, 1944]. Cette expérience a utilisé deux types de mélanges d'huile de lin : 40% d'huile de lin-60% d'huile minérale et 20% d'huile de lin-80% d'huile minérale. Le test fut mené sur un moteur Lister à 2 cylindres de 16 HP à 1200 rpm. Le moteur a été adapté avec une pompe Bosch à orifice unique. Les dépôts sur les parties en contact avec le carburant, et les produits de la combustion ont été comparés pour divers mélanges ; les dépôts sont plus importants avec les combustibles végétaux qu'avec le gazole.

**Bruwer et coll. [1981]** ont testé un mélange à 80% d'huile de tournesol et 20% de gazole dans un moteur Perkins A4-248. Le test a permis de déterminer si ce mélange, moins visqueux que l'huile brute de tournesol, pouvait éliminer l'encrassement de l'injecteur montré par l'huile de tournesol 100%. Le moteur a été chargé à 70% de sa puissance pendant 200 heures. Les injecteurs se sont cokéfiés en forme de "trompettes ". En plus, lors du démontage du moteur, il a été trouvé que les segments se collaient dans les gorges des pistons (gommage). Ceci est dû à l'écoulement de l'huile de tournesol, mal pulvérisé sur les parois des cylindres quand les nez d'injecteurs sont encrassés.

**McCutchen [1981]** a opéré sur un moteur Caterpillar 3306 à divers cycles de charges avec 100% d'huile brute de soja dégommée. L'huile végétale s'égoutte du pot d'échappement lorsque le moteur est à l'arrêt. Deux injecteurs furent obturés après 110 heures de marche et des nouveaux injecteurs ont été montés. Après 130 heures, un piston se fissa et se cassa. Quant à **Bacon et coll. [1981]**, ils ont évalué les effets de polymérisation des huiles de tournesol, de coco et du suif végétal. Ces huiles végétales (pour cette étude) ont été sélectionnées car elles représentent une échelle de saturation allant de très saturée à hautement insaturée. Les indices d'iode varient de 2 pour le suif végétal à approximativement 130 pour l'huile de tournesol. Le moteur tournait

continuellement à charge partielle et à vitesse moyenne pendant 2 heures (pour chaque carburant). Des nouveaux injecteurs ont été montés pour chaque essai. Les résultats des tests montrent que les carburants saturés telles que l'huile de coco et le suif végétal produisent beaucoup moins d'encrassement des injecteurs que l'huile insaturée de tournesol. Mais les huiles végétales de haut degré de saturation ne sont généralement pas adaptées comme combustible diesel parce qu'elles se solidifient à la température ambiante normale.

*Quick et coll. [1981]* rapportent que l'utilisation continue d'huiles végétales comme carburant dans un moteur diesel à injection directe non modifié peut causer l'encrassement des injecteurs, ce qui peut conduire à une usure prématurée du moteur. Ces chercheurs ont testé un moteur Ford 2711 E, 4 cylindres, à injection directe avec de l'huile brute de tournesol dégommée faisant tourner un compresseur d'air. Cette huile de tournesol a été filtrée à travers un filtre de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre de trou. Après seulement 87 heures de marche, le test a été arrêté à cause des ratées, d'une fumée abondante et d'une perte de puissance. Les injecteurs étaient encrassés et des dépôts de carbone importants ont été trouvés dans la chambre de combustion et sur les soupapes. Les segments étaient également gommés. Après 1000 heures de service, le moteur tenait toujours bon et les auteurs ont donc conclu que les mélanges d'huiles végétales avec un distillat peuvent convenir à ces types de moteurs et donc deviennent du coup une solution contre la cokéfaction des injecteurs.

*Galloway [1981]*, a utilisé de l'huile brute d'arachide pour des tests à long terme des combustibles végétaux. Il compara 2 moteurs bicylindres Lister (SR2) à injection directe. Tous les deux étaient couplés à des alternateurs de 6 kW et chargés à 5 kW. Un des moteurs tournait avec du carburant diesel et l'autre avec de l'huile brute d'arachide. *Galloway* a rapporté que la viscosité extrêmement élevée de l'huile d'arachide était la principale cause des problèmes d'origine chimique: les acides insaturés de l'huile d'arachide contiennent des doubles liaisons qui fournissent des sites réactifs où se produisent la polymérisation et l'oxydation. Il rapporte également que les huiles végétales avec plusieurs doubles liaisons peuvent sécher en films fins lorsqu'elles sont exposées à l'air. *Yorborough et coll. [1982]* ont évalué les huiles de coton, classées d'après leur degré de raffinage : de brute à raffinée ; il trouva que l'augmentation du processus de raffinage diminue l'encrassement des injecteurs et les dépôts de carbone.

#### A.2) Huile de lubrification

**Bruwer et coll. [1981]** ont testé un mélange de 80% d'huile de tournesol-20% de gazole. Le moteur faisait tourner un dynamomètre chargé à 70% de sa puissance maximale pendant 200 heures. À la fin de cette période, l'huile de lubrification a été polymérisée à tel point que le carter d'huile a dû être démonté pour y enlever les boues formées. Avec des nouveaux injecteurs installés, après 100 heures de marche, l'huile de lubrification polymérisait encore.

Durant un test fait par **McCuchen [1981]**, sur 100% d'huile brute dégommée, la dilution de l'huile de lubrification a approché 20% après 110 heures de marche. En effet, l'huile polymérisée avait recouvert les passages d'huile de graissage et les sièges de soupapes. **Quick et coll. [1981]**, ont rapporté que dans un moteur testé avec une huile brute de tournesol dégommée, l'huile de lubrification a été contaminée et partiellement gelée après seulement 87 heures de marche.

D'autres chercheurs ont testé des mélanges d'huile de tournesol et de gazole et ont observé un problème de contamination de l'huile de lubrification [**Yorborough et coll., 1981**]. Ils ont recommandé le changement de l'huile de lubrification 2 à 3 fois plus fréquemment que ne le recommande le fabricant.

#### A.3) Usure du moteur

**Galloway [1981]** a utilisé l'huile brute d'arachide pour des tests à long terme d'un moteur non modifié. L'analyse de l'huile de lubrification indique des taux d'usure élevés (l'huile de lubrification contenant beaucoup d'éléments métalliques). L'effet de l'usure sur la pompe d'injection et des injecteurs a été également évalué lors d'un deuxième test. En effet, après modification des nez d'injecteurs, l'effet de la polymérisation thermique et les éléments métalliques dans l'huile de lubrification ont diminué. Des tests effectués par un atelier d'injection diesel ont montré que la pompe d'injection n'a subi aucune usure anormale.

#### B) Moteurs à injection indirecte

##### B.1) Dépôts moteurs

**Peterson et coll. [1981]** ont effectué des essais à long terme sur un moteur à refroidissement par eau, à précombustion, avec des injecteurs à téton. Trois essais sur chaque

moteur avaient été faits. Les 2 moteurs ont été d'abord testés avec du gazole pour l'obtention des informations de base (caractéristiques de puissance, couple ...). D'autres tests ont été effectués avec 100% d'huile de carthame (linoléique) et un mélange de 70% d'huile de colza -30% de gazole n°1. Un des moteurs a ensuite tourné avec le même mélange auquel 150 ppm de dispersant (Dupont FOA-2) a été ajouté (comme additif). Les moteurs tournaient à pleine charge de carburant pour une charge de freinage allant de pleine charge à vide, à des intervalles de temps de 15 minutes. Les deux moteurs ont tourné pendant 850 heures chacun à l'huile de carthame, pendant 830 heures au gazole, 850 heures au mélange d'huile de colza et de gazole. Comparativement aux mélanges de carburants, l'huile de carthame produit beaucoup plus de dépôts dans les chambres de combustion et sur les nez d'injecteurs. Le moteur qui tournait à l'huile de carthame a eu deux segments de compression coincés après les 2 tests. *Peterson et coll. [1982]* rapportent que le gommage des segments, l'épaississement de l'huile de graissage, le gommage des injecteurs observés lors de l'utilisation de l'huile de carthame ne sont pas présents lors de l'utilisation des mélanges avec le gazole.

D'autres chercheurs ont effectué des tests d'endurance sur un tracteur Deutz tourné par un moteur diesel Deutz F3L912W avec de l'huile de tournesol dégommée [*Hawkins et coll., 1983*]. Le moteur a tourné pendant 1800 heures à charge cyclique. Lors du démontage, le moteur était cependant très propre, en particulier les passages des collecteurs. Le fabricant du moteur, Klockner-Humbolt-Deutz (de Cologne en Allemagne) a décidé après ce test, d'étendre la garantie sur ses moteurs à injection indirecte même s'ils fonctionnent aux huiles végétales dégommées.

Des essais effectués sur 2 moteurs Hatz à injection indirecte [*Haïdara, 1993*] ont démontré une bonne tenue lors de l'utilisation de l'huile brute de pourghère. L'un des moteurs faisait tourner un moulin ; il démarre au gazole et 5 à 10 minutes plus tard, à l'aide d'un robinet by-pass, l'alimentation en carburant est mise sur le réservoir d'huile de pourghère. Lors de l'arrêt du moteur, l'alimentation est remise sur le réservoir de gazole durant 5 à 10 minutes. Ce système permet de nettoyer les nez d'injecteurs en diminuant du même coup tous les dépôts de carbone à l'intérieur de la chambre de combustion. Après 110 h de marche, l'injecteur ne s'est pas encrassé, mais s'est gommé. Il a dû être nettoyé au gazole et remplacé pour que le moteur puisse redémarrer. Quant au deuxième moteur (démarrage électrique), il faisait tourner une génératrice de courant et

tournait en tout temps à l'huile brute de pourghère. Après 180 h de marche, le nez d'injecteur s'était encrassé en forme de "trompette".

### B.2) Huile de lubrification

Après 200 heures de test avec un mélange de 30/70% d'huile de soja/gazole [McCutchen, 1981], aucun problème de dilution de l'huile de lubrification n'a été constaté. Cependant, la contamination de l'huile de lubrification se trouve être un problème, même avec des huiles dégommees et décirées selon les résultats des tests effectués par Yarborough et coll. [1981]. Bruwer et coll. [1980] ont démontré quant à eux que si l'huile de tournesol entre dans le carter moteur, les antioxydants de huile de lubrification se dégradent rapidement, ce qui cause une polymérisation de l'huile et donc des effets préjudiciables (nuisibles) au moteur.

### B.3) Usure du moteur

Un moteur à préchambre (à aspiration normale), marchant avec un mélange de 30/70% d'huile brute de soja dégommee/gazole, révèle qu'il n'y a pas d'usure anormale des segments et des parois du cylindre après 200 heures d'essais [McCutchen, 1981]. Par contre, un moteur turbo-diesel du même type, fonctionnant au même mélange, révèle une usure importante des segments, des parois du cylindre et du piston. Quant à Wagner et Peterson [1982], ils ont démontré qu'une huile brute de carthame linoléique apporte 2 fois plus d'usure sur un moteur que le gazole. Le même moteur fonctionnant avec un mélange de 70% d'huile de colza et 30% de gazole n°1, ne montre aucune usure prématurée.

## 2.5.2. Huiles végétales modifiées

### 2.5.2.1 Les esters

Des rapports de tests sur les esters d'huile de tournesol ont été effectués par Bruwer et coll. [1980]. Le moteur faisait fonctionner un dynamomètre à 80% de sa charge maximale pendant 100 heures. Les résultats montrent que les combustibles à base d'esters d'huiles végétales causent moins de cokéfaction, produisent moins de fumée à l'échappement et accroissent l'efficacité thermique du moteur comparativement à l'utilisation du gazole.

#### A) Essais de performances des moteurs

Des tests de performances, en utilisant les esters méthyliques et éthyliques de diverses huiles végétales ont été effectués par plusieurs chercheurs. Par comparaison, les esters apparaissent comme aussi performant que le gazole, la puissance et le couple moteur ne diffèrent que légèrement, les émissions de fumée sont plus basses avec les esters [*Simes et coll., 1981 ; Kauffman et coll., 1981 ; Pishineger et coll., 1983*]. La consommation énergétique spécifique en esters méthyliques d'huile de tournesol est plus basse que celle avec le gazole [*Kaufman et coll., 1981*]. *Chancellor et coll. [1981]* ont conclu après leurs tests que la moyenne des efficacités thermiques indiquée pour les esters des huiles de tournesol et de palme est égale à celle obtenue pour le gazole. Les consommations spécifiques élevées rapportées par *Simes et coll. [1981]* et *Pishineger et coll. [1982]* sont les principales différences des carburants végétaux testés comparés au gazole.

La combustion incomplète donnant lieu à une haute dilution de l'huile de lubrification est le problème principal lors de l'utilisation des esters d'huiles végétales dans les moteurs diesels [*Bacon et coll., 1981, Pishineger et coll., 1982*]. Cependant, *Siekman et coll. [1982]* ont conclu d'après leurs recherches que la dégradation de l'huile de lubrification par les esters méthyliques est principalement fonction du pourcentage d'acides gras insaturés contenu dans l'huile. Des analyses en chromatographie en phase gazeuse ont démontré que ce sont principalement les acides linoléique et linolénique qui causent la dégradation de l'huile de lubrification à cause de leur grande réactivité due aux doubles liaisons conjuguées.

#### B) Essais d'endurance des moteurs

Des tests d'endurance ont été effectués sur un moteur diesel turbo (Caterpillar 3306) à injection directe en utilisant les esters méthyliques d'huile de colza [*McCutchen, 1981*]. Après 150 heures de tests, les pistons étaient restés propres. Les injecteurs étaient légèrement encrassés mais aucune usure n'a été constatée. *Bacon et coll. [1981]* ont étudié le problème de cokéfaction des nez d'injecteurs en utilisant le stéarate de méthyle, l'oléate d'éthyle et les esters éthyliques d'huile de tournesol. Les injecteurs étaient beaucoup moins cokéfiés avec les combustibles saturés qu'avec les combustibles insaturés. De même, après des tests effectués par *Fort et coll. [1982]* avec les esters méthyliques d'huile de coton, bien qu'il y a eu des dépôts dans les gorges des pistons,



l'apparence du moteur et de ses éléments internes montrent en général les mêmes aspects que lorsque du gazole a été utilisé comme carburant.

#### *2.5.2.2 Carburants obtenus par ajout d'additifs*

Les additifs peuvent résoudre certains problèmes causés par les huiles végétales sur les moteurs. L'influence du nitrate d'hexyle (un améliorant d'indice de cétane) sur le délai d'inflammation des huiles végétales a été étudiée par *Vaitilingom et coll. [1991]*. Il a été démontré que 8% environ de nitrate d'hexyle sont nécessaires aux huiles végétales courantes pour atteindre les mêmes délais d'inflammation que le gazole. *Van der Walt et Hugo [1982]* ont testé 19 additifs différents en 26 tests sur l'huile de tournesol (tableau 2.11) ; seuls trois additifs (le vasconol U, le lubrizol 8005 et le lubrizol 58) ont montré la possibilité de réduire la cokéfaction des injecteurs. *Wagner et Peterson [1982]*, ont également testé un additif qui a considérablement réduit le colmatage du filtre à carburant mais qui a augmenté le taux d'usure du moteur.

Un des problèmes majeurs rencontré dans le programme de recherche sur les additifs était de trouver une méthode quantitative pour juger de la quantité de coke formée sur le nez d'injecteur. La cokéfaction ne peut être jugée sur une base de masse de dépôt seulement, car on doit tenir compte à la fois de sa forme et de sa localisation. Dans plusieurs cas, la quantité de coke est comparée à celle formée sur les injecteurs d'un moteur fonctionnant sous les mêmes conditions à la fois au gazole et avec une huile végétale [*Van der Walt et Hugo, 1982*].

**Tableau 2.11 : Effet des divers additifs sur l'encrassement des injecteurs**

Nom de l'additif	Carburant utilisé	Additif [%]	Méthode du test	Type de moteurs	Résultats
Du Pont FOA2	20Sn/80D	0	100h à 80% Pmax	MF 240	Injecteurs encrassés
Du Pont FOA2	20Sn/80D	0.02	24h à 80% Pmax	MF 240	Injecteurs encrassés
Ethyl MPAD	20Sn/80D	0.04	33h à 80% Pmax	MF 240	Injecteurs encrassés
Ethyl MPAD	20Sn/80D	0.16	38 h à 80% Pmax	MF 240	Injecteurs encrassés
Diselex CC2	20Sn/80D	0.2	24h à 80% Pmax	Ford 7000	Injecteurs encrassés
Conditionneur de diesel de Wynn	20Sn/80D	5	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés
Conditionneur de diesel de Wynn	Sn 100%	5	5h de test Std*	MF 275	Résultats promettants
Conditionneur de diesel de Wynn	Sn 100%	5	1/2h Pmax 9 1/2h à 70% Pmax	MF 275	Injecteurs encrassés Problème de séparation de phase
Conditionneur PSP	Sn 100%	2	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés
Conditionneur PSP	20Sn/80D	2	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés
Lubrizol 565	20Sn/80D	1	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés mais collecteur d'échappement blanc
Lubrizol 565	Sn 100%	1	5h de test Std*	MF 275	Réduction d'encrassement promettant Problème e séparation de phase
Vasconol U	20Sn/80D	2	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés
Dieselol 166	20Sn/80D	0.1	5h de test Std*	MF 275	Réduction d'encrassement promettant
Dieselol 166	20Sn/80D	1	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés
OFA 425 B	20Sn/80D	0.23	5h de test Std	MF 275	Injecteurs encrassés
Lubrizol 8256A	20Sn/80D	1	5h de test Std	MF 275	Injecteurs encrassés
Lubrizol 58	20Sn/80D	1	5h de test Std	MF 275	Baisse d'encrassement très promettant
Frank Fehr FF4A	20Sn/80D	0.05	5h de test Std*	MF 275	Baisse d'encrassement très promettant Problème de séparation de phase
Frank Fehr FF3	20Sn/80D	0.3	5h de test Std*	MF 275	Baisse d'encrassement promettant
Carburool Autol Diesolite K	Sn 100%	0.25	5h de test Std*	MF 275	Baisse d'encrassement très promettant Pas de problème de séparation de phase
Vasconol U	20Sn/80D	0.2	5h de test Std*	MF 275	Baisse d'encrassement promettant
Lubrizol 2153	20Sn/80D	1.4	5h de test Std*	MF 275	Injecteurs encrassés
Fire Hart TD35	Sn 100%	0.2	5h de test Std*	MF 275	Baisse d'encrassement promettant
Lubrizol 8005	Sn 100%	1	5h de test Std* sans filtre à huile	MF 275	Baisse d'encrassement très promettant Problème de séparation de phase
Dieselol 167/2	Sn 100%	0.1	5h de test Std*	MF 275	Baisse d'encrassement très promettant

N.B.: 5h de test Std = 1/2h à 70% Pmax., 1/2h à Pmax., 4h à 70% Pmax (avec Pmax. = puissance maximale)

20 Sn/80 D = 20% Huile de tournesol dégommée, 80% mélange de gazole

Sn 100% : Huile de tournesol brute comme carburant

### 2.5.3 Conclusion de la revue de la littérature

La réaction de transestérification permet de raffiner les huiles végétales pour rapprocher leurs caractéristiques à celles d'un gazole normal. Elle élimine l'acidité libre des huiles qui peuvent mieux s'adapter aux moteurs sans conséquences graves, surtout lorsque la catalyse basique a été utilisée. En catalyse acide, l'ester reste encore acide, ce qui risque de poser des problèmes. L'indice d'iode des esters méthyliques est pratiquement le même que celui des huiles brutes ; l'indice de saponification ne change pas. L'indice de peroxyde et l'acidité doivent être mesurés à nouveau. Lorsque la réaction est incomplète, il peut avoir présence de mono et diglycérides dans les esters. Il faut éliminer les monoglycérides par filtration ou éviter d'en former. Si l'alcool reste dans les esters, les qualités à froid, la courbe de distillation et la viscosité peuvent être améliorées, contrairement à l'indice de cétane et le point éclair.

Les essais de performance à court terme d'un moteur diesel avec des huiles végétales non modifiées et des esters d'huiles végétales apparaissent être satisfaisants. Les différences des propriétés physiques et chimiques des huiles végétales, des esters et du gazole ont des effets divers sur les performances des moteurs diesels.

Les tests d'endurance des moteurs avec des huiles végétales non modifiées indiquent quelques problèmes d'utilisation. Les plus importants sont la cokéfaction des nez d'injecteurs qui peut empêcher la pulvérisation du carburant, le gommage des pistons, la dilution de l'huile de lubrification et conséquemment sa polymérisation et sa gélification. Quant aux esters, ils sont à ce jour les meilleurs carburants de remplacement dans les moteurs diesels à injection directe. Les problèmes de fonctionnement des moteurs rencontrés sont moins sévères avec les esters et les mélanges d'huiles qu'avec les huiles végétales non modifiées. L'ajout d'additifs tels que le dieselol 166, le vasconol U et le lubrizol 8005 améliore les caractéristiques de combustion des moteurs. Ainsi l'encrassement des injecteurs, un des problèmes majeurs lors de la combustion des huiles végétales, baisse considérablement en utilisant le lubrizol 8005 et le vasconol U en petites quantités (0.2-1%) sur la masse d'huile contenue dans le réservoir de carburant.

### III. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

L'étude expérimentale a été faite dans 4 laboratoires différents : le laboratoire de génie chimique de l'Université de Sherbrooke, le laboratoire de génie chimique de l'Université de Murcia (Espagne) et les laboratoires de chimie et de machines thermiques (pour les tests de performance d'un moteur diesel) de l'École Nationale d'Ingénieurs de Bamako (Mali). La caractérisation de l'huile par la détermination de ses propriétés physiques et chimiques a été faite d'abord à Murcia en utilisant une huile stockée depuis plus d'un an. Cependant, certains de ces essais ont été repris avec une huile brute de pourghère nouvellement extraite.

#### 3.1. Extraction de l'huile de pourghère

L'huile de pourghère est extraite soit par pressage (hydraulique, mécanique ou à la main), soit par extraction au solvant à partir d'appareils tels que l'extracteur de Soxhlet, de Kumagawa etc. L'extraction au solvant, bien qu'efficace et de haute technologie est coûteuse et ne peut pour le moment être applicable à des utilisations demandant beaucoup d'huile. Pour obtenir de grandes quantités (utilisables comme carburant diesel), les presses à vis seront utilisées. Pour avoir un bon rendement à l'extraction surtout lorsqu'il s'agit des extracteurs de laboratoire, les opérations suivantes sont nécessaires : décorticage, broyage, tamisage et grillage.

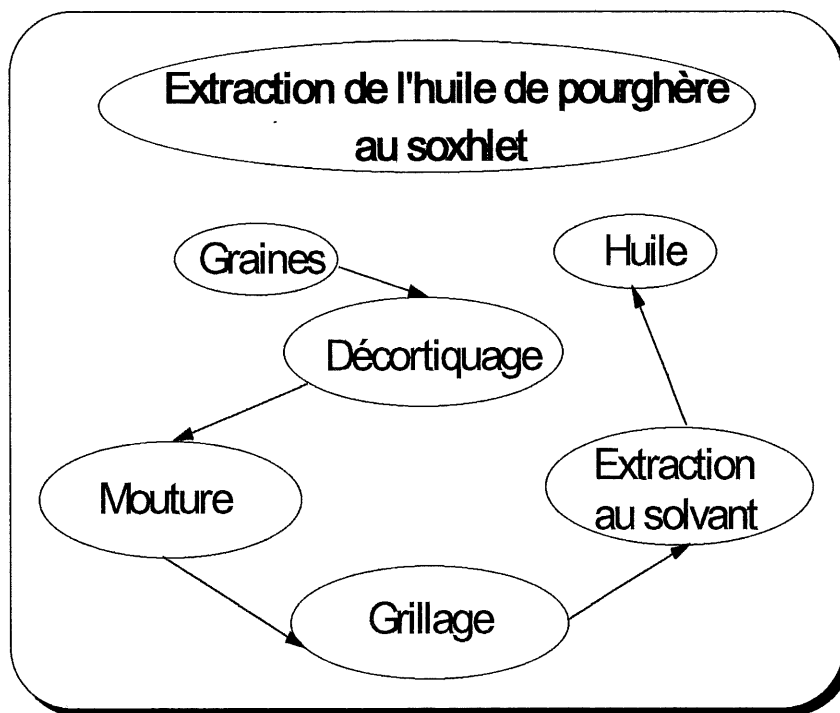
##### 3.1.1. Extraction de l'huile de pourghère en laboratoire (au soxhlet)

###### 3.1.1.1 Étude expérimentale

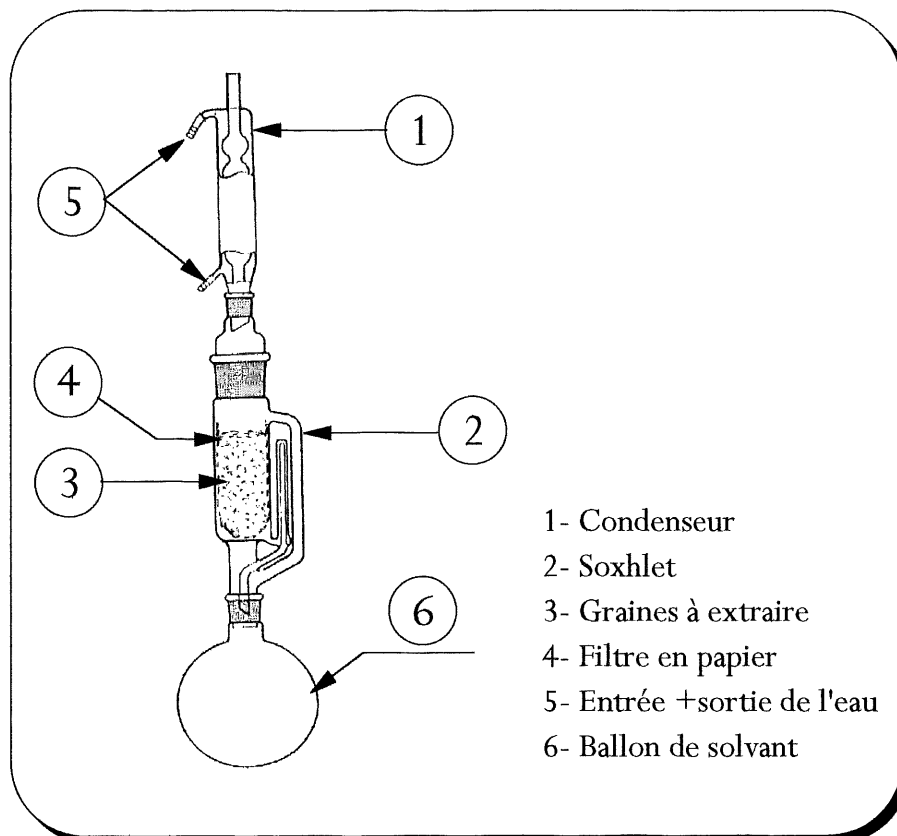
L'extracteur de Soxhlet est un appareil spécialement conçu pour l'extraction continue solide-liquide à l'aide d'un solvant (éther, pentane, hexane, dichloroéthane...). Le pentane qui est un solvant facile à éliminer et peu dispendieux sera utilisé dans ce procédé d'extraction. Il est à noter que la durée de l'extraction dépend de la rapidité avec laquelle le réactif (les graines de pourghère) diffuse dans le solvant. L'avantage de ce procédé est que le solvant condensé s'accumule dans un réservoir à siphon, ce qui augmente la durée de contact entre le solvant et le produit à extraire. Quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Après cette étape d'extraction, le solvant est séparé de l'huile à l'aide d'un roto-vapeur, ce qui permet en même temps de récupérer le solvant. Lors de la séparation de l'huile et du solvant, la température de l'eau de l'évaporateur rotatif est maintenue

à 45°C ( $T_{\text{ébullition du pentane}} = 38^{\circ}\text{C}$ ). Toutefois, un léger vide est nécessaire pour accélérer la récupération du pentane. L'extraction est précédée de plusieurs étapes qui déterminent le rendement du procédé (figure 3.1).

- Le décortiquage : les graines sont décapsulées et décortiquées pour rendre l'extraction facile et éviter d'extraire la matière sèche sans intérêt.
- La mouture (broyage) : Elle permet de donner aux graines le maximum de surface en contact avec le solvant et améliorer ainsi le rendement de l'extraction. Des échantillons de 0.8-4 mm de diamètre ont été utilisés. Un broyage excessif qui transforme les graines en pâte réduit le rendement de l'extraction car le solvant est retenu par la matière pâteuse.
- Le grillage : le grillage (à l'étuve, 105 °C) permet de faire évaporer l'eau contenue dans les graines sous forme d'humidité d'une part et d'autre part de dissocier les molécules d'huile, de coaguler les protéines pour faciliter la séparation de l'huile, de réduire l'affinité de l'huile avec les surfaces solides, d'insolubiliser les phosphatides et d'augmenter la fluidité de l'huile. La température de grillage au four doit être comprise entre 80-105°C pour éviter de perdre les substances facilement destructibles ou vaporisables contenues dans l'huile (les esters de phorbol, un produit entrant dans la lutte contre certains mollusques et vers dans les eaux stagnantes).



**Figure 3.1 :** *Étapes du processus d'extraction de l'huile de pourghère au soxhlet*



**Figure 3.2 : Montage d'un extracteur de Soxhlet**

### 3.1.1.2 Résultats d'extraction

Les résultats du tableau 3.1 ci-après proviennent d'une série d'extractions faites en mettant l'accent sur les diverses variables (temps de grillage, temps d'extraction, qualité du solvant etc.). Cette série d'extractions doit aussi tenir compte de la dimension des graines après leur broyage car il paraît évident que le rendement à l'extraction est aussi fonction de la surface des graines restant en contact avec le solvant.

Les rendements d'extraction croissent avec l'augmentation du temps de grillage et/ou d'extraction jusqu'à la limite vaporisation des substances volatiles. Selon que le temps de grillage augmente, les graines perdent 1.7 à 2.3% de leur masse ; la masse indiquée dans le tableau 3.1 ci-après étant celle pesée après le grillage. Le rendement de l'extraction est plus faible (32-34%) pour des graines de diamètre 0.5 mm et 4 mm, tandis qu'il est plus élevé (34-36%) pour des graines de 4 et 1.2 mm de diamètre. Pour obtenir des bons rendements, la mouture des graines sera donc faite entre 0.8 à 1.2 mm de diamètre.

**Tableau 3.1 : Rendement à l'extraction au soxhlet des graines de pourghère**

<b>Diamètre des graines</b> [mm]	<b>Temps de grillage</b> [min]	<b>Temps d'extraction</b> [h]	<b>Masse des graines après grillage</b> [g]	<b>Masse de l'huile</b> [g]	<b>Rendement d'extraction</b> [%]
0.5	30	8	5.71	1.87	32.7
	60	8	6.50	2.1	32.1
	30	12	5.87	1.96	33.4
0.8	30	8	57.53	21.34	37.1
	60	8	59.41	19.96	33.6
	30	12	44.43	14.18	31.8
1.2	30	8	10.83	4.11	37.9
	60	8	11.23	3.86	34.4
	30	12	9.85	3.72	37.8
4	30	8	16.52	2.22	34.6
	60	8	18.35	6.20	33.8
	30	13	15.08	5.05	33.5

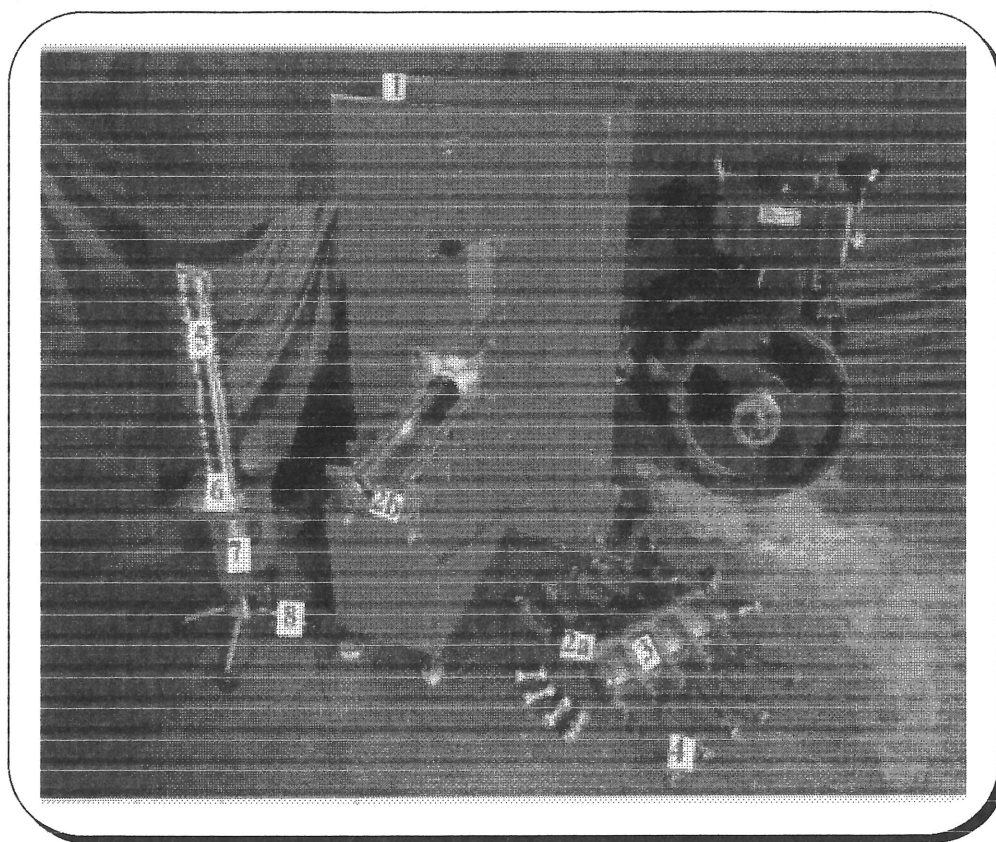
### 3.1.2. Extraction à la presse

Beaucoup de types de presses (à la main ou motorisés) sont utilisés pour l'extraction des graines de pourghère. Pour des applications à grandes échelles où des presses à vis motorisées seront utilisées, les graines seront justes décortiquées. Le résidu de pressage, le tourteau de pourghère peut être récupéré et servir d'engrais organiques dans ce cas. Cela permet de diminuer certains coûts liés aux opérations de décapsulage, de broyage et de grillage. La figure 3.3 illustre une presse de type "Sundhara" utilisée au Mali. Cette presse, utilisant une vis sans fin est motorisée par un moteur Hatz qui consomme lui même 10% de l'huile brute produite par la dite-presses et qui fait marcher en même temps un moulin, une décortiqueuse à riz ou un groupe électrogène. La figure 3.4 illustre un plan détaillé d'une telle presse. L'élément essentiel des presses à vis est sans doute leur vis sans fin illustrée sur la figure 3.4.

L'huile extraite est ensuite filtrée à travers un système de filtres à 3 étages (monté dans un fût de 200 litres) pour la séparer du sédiment pâteux (par gravité). Ce sédiment est aussi utilisable en savonnerie traditionnelle. Chaque étage du filtre est composé d'une mousse de 15-20 cm d'épaisseur. Une huile claire est récupérée (après 24 heures) au fond du fût à l'aide d'un système de robinet : c'est l'huile brute de pourghère. Une autre méthode de récupération de l'huile brute de

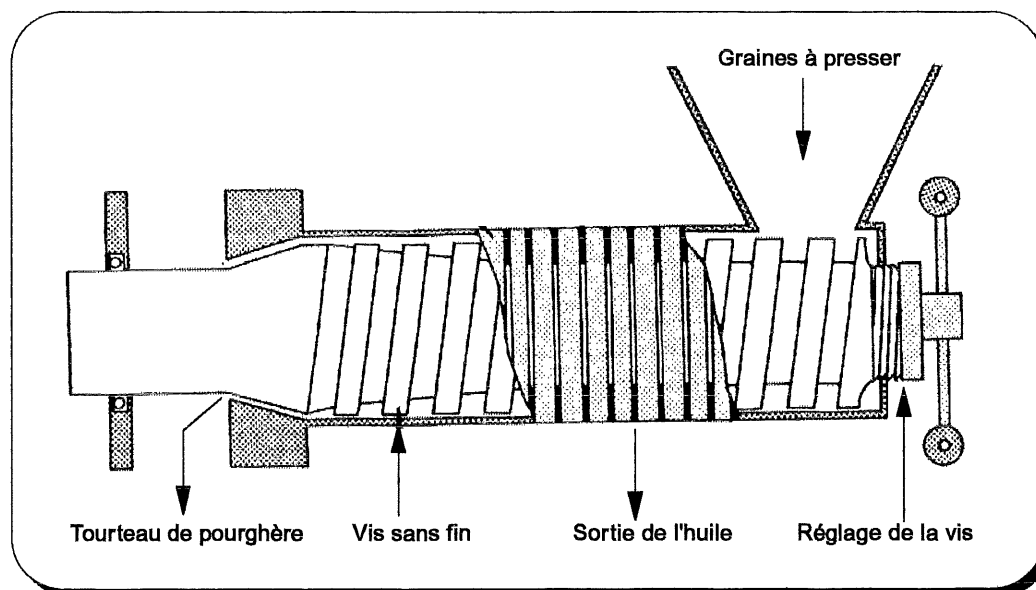
pourghère est de la laisser décanter (à chaud de préférence, c'est à dire au soleil) pendant 48 heures. Le rendement de l'extraction aux presses à vis est compris entre 28-30%. Ce taux baisse jusqu'à 25% après le filtrage de l'huile obtenue pour y enlever les sédiments.

D'autres types de filtres permettent de récupérer plus facilement et plus rapidement cette huile. Il s'agit des filtres électriques à cartouches en papier. Toutefois, ce type de filtres contribue à augmenter le coût de production de l'huile de pourghère. C'est pourquoi pour les utilisations à petites échelles, le système de décantation par gravité avec ou sans mousse est préférable.



***Figure 3.3 : Presse à vis "Sundhara"***





***Figure 3.4 : Éléments d'une presse à vis***

### **3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile de pourghère**

Les diverses caractéristiques physiques de l'huile de pourghère extraite seront déterminées pour les comparer à celles obtenues avec d'autres huiles végétales déjà étudiées (tropicales ou non et d'origines diverses). Il s'agit des caractéristiques suivantes :

- le masse moléculaire,
- la densité,
- la viscosité,
- le point éclair,
- le pouvoir calorifique,
- l'indice de saponification,
- l'indice d'iode,
- l'indice de diène,
- l'indice d'acidité,
- l'indice de cétane,
- l'indice de peroxyde.

Ces propriétés étant bien connues pour l'huile de tournesol, cette dernière sera utilisée comme huile témoin et sera utilisée pour la suite de cette étude. Il s'agit d'une huile de premier degré de raffinage d'acidité 0.2.

### 3.2.1. Densité et viscosité

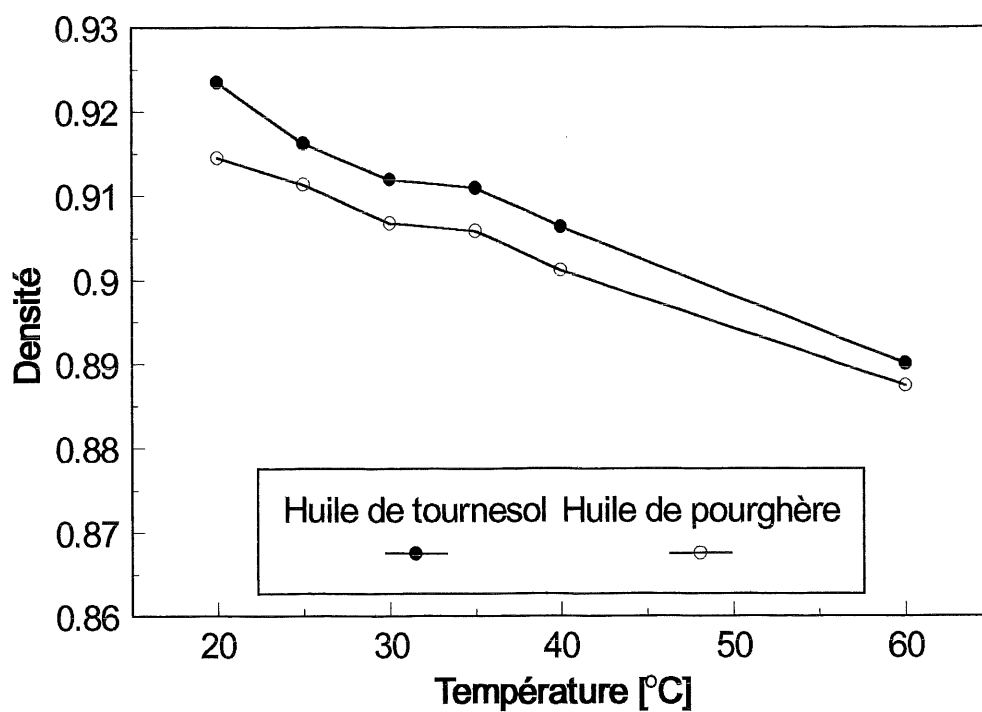
Les valeurs de la densité de l'huile de pourghère en fonction de la température sont lues directement sur le petit écran du densimètre en prenant soin de recalibrer ce dernier pour chaque température de mesure à l'aide de vis prévues à cet effet. Cette calibration se fait par le réglage des valeurs des constantes du densimètre indiquées sur sa partie supérieure ; les valeurs sont écrites dans le tableau 1 (en annexe 1). Une solution de saccharose 60% (dans de l'eau distillée) a été préparée et utilisée pour le calibrage. Les densités en fonction de la température de cette solution sont également déterminées.

Quant à la viscosité, elle est déterminée à l'aide d'un viscosimètre "*Cannon Fenske*", qui doit aussi être calibré avec un liquide (le saccharose 60%) ayant une viscosité connue en fonction de la température et dont la constante K sera déterminée. Pour cela, la densité  $\rho$  du saccharose ainsi que le temps  $t$  de son écoulement ont été déterminés expérimentalement et les valeurs des viscosités du saccharose 60% par rapport à la température sont prises dans un Handbook (Elementos de Ingeniera Quimica de Vian et Ocon). La figure 3.5 indique l'évolution de la densité en fonction de la température pour les huiles de tournesol et de pourghère. Les méthodes de détermination de la viscosité et de la densité sont indiquées en annexe 1.

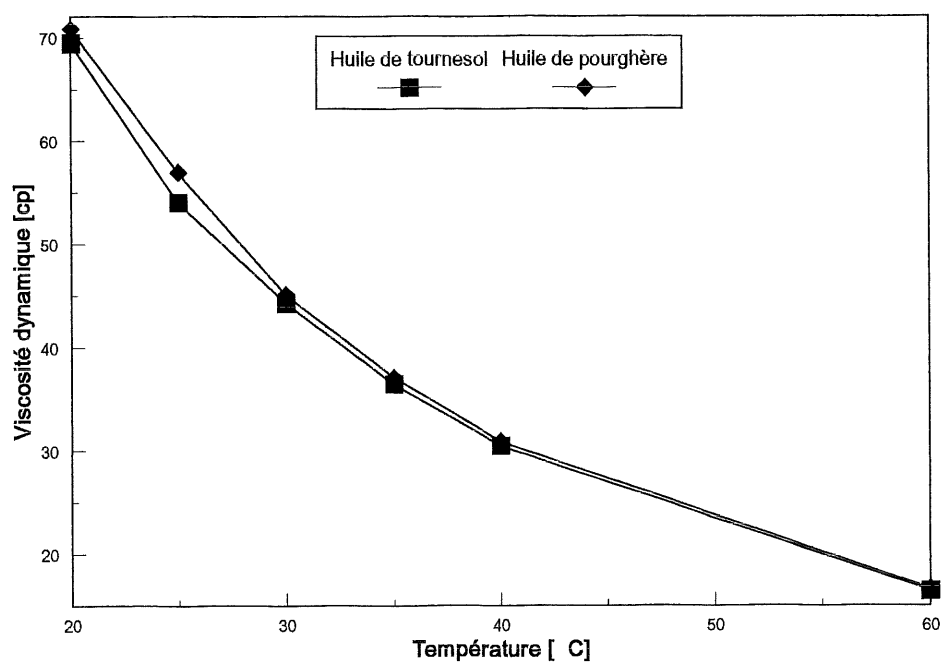
Le tableau 3.2 illustre la viscosité ( $\mu$ ) en fonction du temps  $t$  et de la constante K ainsi que la densité ( $\rho$ ) obtenues expérimentalement. Six déterminations au minimum ont été effectuées pour chacune des deux caractéristiques (tableau 3.2 et figures 3.5 et 3.6).

***Tableau 3.2 : Viscosité et Densité des huiles de tournesol et de pourghère***

/		Huile de tournesol			Huile de pourghère		
T [°C]	K	$\rho$	t [s]	$\mu$ [cp]	$\rho$	t [s]	$\mu$ [cp]
20	0.1367	0.9235	550.28	69.47	0.9145	566.45	70.81
25	0.1304	0.9162	452.36	54.04	0.9113	466.37	56.95
30	0.1296	0.9119	375.02	44.32	0.9067	383.85	45.11
35	0.1285	0.9109	311.24	36.43	0.9058	318.47	37.07
40	0.1282	0.9063	262.08	30.45	0.9012	267.19	30.87
60	0.1275	0.89	144.99	16.45	0.8874	147.44	16.68



***Figure 3.5 : Densité des huiles de tournesol et de pourghère***



***Figure 3.6 : Viscosité dynamique des huiles de tournesol et de pourghère***

## Conclusion

La densité et la viscosité de l'huile brute de pourghère ont été comparées respectivement à celles d'une huile de tournesol raffinée (figures 3.5 et 3.6). Les résultats obtenus indiquent qu'à basse température ( $< 15^{\circ}\text{C}$ ), les qualités à froid de l'huile de pourghère sont meilleures que celles de l'huile de tournesol (huile témoin) et que ces caractéristiques se rapprochent lorsque la température augmente (au delà de  $60^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.2.2 Point éclair

L'inflammation momentanée des vapeurs dégagées du combustible en essai, en contact avec de l'air, en opérant sous des conditions déterminées (décrites à l'annexe 1) donne le point à partir duquel ces vapeurs brûlent : c'est le point d'inflammation ou point éclair. Il est déterminé à l'aide de l'appareil de Pensky Martens. Toutefois, la valeur déterminée ( $T_e$ ) au moment de l'inflammation doit être corrigée à l'aide de l'équation 3.1 suivante. La méthode de fonctionnement de cet appareil, ainsi que le mode opératoire sont décrits en annexes 1.

$$T_c = T_e - \frac{760 - P}{30} \quad [3.1]$$

où  $T_c$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] = valeur corrigée de la température d'inflammation

$T_e$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] = valeur prise comme étant la température d'inflammation

$P$  [mm de Hg] = pression atmosphérique à laquelle s'effectue les essais

Des échantillons de 100 g chacun ont été utilisés pour chaque carburant. Après 3 expériences successives, les valeurs suivantes ont été trouvées pour le gazole et l'huile de pourghère.

Gazole :  $P_c = 81 - 84^{\circ}\text{C}$

Pourghère :  $P_c = 295 - 320^{\circ}\text{C}$

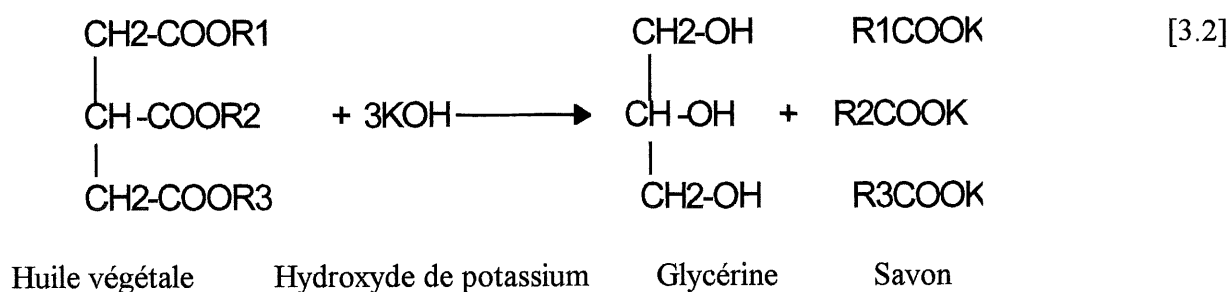
Le point éclair élevé de l'huile de pourghère permet d'assurer qu'elle possède des bonnes caractéristiques de stockage comparativement au gazole. Ce qui permet de conclure que son stockage et son transport sont sécuritaires.

### 3.2.3 Indice de saponification

Le terme saponification signifie l'hydrolyse d'un ester. Lorsqu'elle est appliquée aux graisses et aux huiles, la réaction donne comme résultats la formation d'un savon (sel alcalin d'acides gras) et de la glycérine. L'indice de saponification est défini de la façon suivante : "L'indice de saponification ( $I_s$ ) exprime la quantité de potasse (en milligrammes) nécessaire pour saponifier un gramme d'huile ou de graisse (c'est à dire pour faire passer à l'état de savon aussi bien les acides gras combinés que les acides gras libres). Cet indice est aussi appelé équivalent de saponification, c'est à dire le nombre de grammes d'acide gras saponifié par mole d'hydroxyde de potassium. L'indice de saponification est en relation avec la masse moléculaire moyenne de la graisse ou de l'huile (équation 3.4, page 57).

#### Principe

Un excès d'hydroxyde de potassium dans un alcool est chauffé avec un échantillon d'huile de masse connue jusqu'à saponification complète. L'excès d'alcalin est titré après avec une solution d'acide. Le calcul de l'indice de saponification est fait à partir de la quantité de d'hydroxyde de potassium qui n'a pas réagit avec l'huile. La réaction se déroule selon l'équation [3.2] suivante.



#### Résultats expérimentaux

La méthode expérimentale conduisant aux résultats ci-après est décrite à l'annexe 2. Trois expériences ont été faites avec l'huile test (huile de tournesol) utilisée et six autres avec l'huile de pourghère pour la détermination de leur indice de saponification. L'indice de saponification est obtenu grâce à la formule 3.3 suivante et les résultats obtenus figurent dans le tableau 3.3.

$$I_s = 28.05x \frac{(V - V')}{P} \quad [3.3]$$

où  $V$  = volume en ml de HCl 0.5N consommé pour le titrage du blanc  
 $V'$  = volume en ml de HCl 0.5N consommé pour le titrage de l'échantillon  
 $P$  = masse en g de l'échantillon  
 $Is$  = indice de saponification

**Tableau 3.3 : Indices de saponification**

Expérience	Huile de tournesol				Huile de pourghère			
N°	P [g]	V' [ml]	V [ml]	Is	P [g]	V' [ml]	V [ml]	Is
1	2.01	10.6	24.2	190.1	2.01	11.5	24.2	177.6
2	2	10.8	24.3	189.2	2	10.8	24.3	189.2
3	2	10.5	24.2	187.2	2	10.2	24.3	197.5
4	-	-	-	-	2.01	10.4	24.2	192.4
5	-	-	-	-	2.01	10.5	24.4	194.1
6	-	-	-	-	2	10.6	24.4	192.7
<b>Is moyen</b>	-	-	-	188.9	-	-	-	194.2

### Conclusion

L'indice de saponification de l'huile de pourghère est plus élevé que celui de l'huile de tournesol. En conséquence, l'huile de pourghère nécessite plus d'hydroxyde de potassium que l'huile de tournesol (raffinée) pour être transformée en savon ; ceci aidera à l'estimation de la quantité de catalyseur (hydroxyde de potassium) à utiliser lors de la réaction de transestérification qui sera étudiée au chapitre 4. D'autre part, la masse moléculaire moyenne ( $M$ ) de l'huile est estimée à partir de la valeur de l'indice de saponification trouvée selon l'équation 3.4. Sa valeur est de 866 kg/kmole.

$$M = \frac{56.108}{Is} \times 1000 \quad [3.4]$$

où  $M$  = masse moléculaire moyenne des huiles [kg/kmole]  
 $Is$  = indice de saponification des huiles

### 3.2.4 Indice d'iode

L'indice d'iode est une caractéristique qui permet de mesurer le nombre de doubles liaisons d'une huile ou d'une graisse, c'est à dire leur insaturation. Cette détermination se fait par l'absorption de l'iode sous des conditions déterminées (voir annexe 2). Comme agent d'halogénéation, l'iode, le monochlorure d'iode ou le monobromure d'iode sont couramment utilisés, encore que les résultats s'expriment en terme d'iode, c'est à dire en cg d'iode par g d'huile.

#### Étude expérimentale

L'étude est faite à partir de la méthode décrite à l' annexe 2 et exige qu'une détermination du blanc se fasse simultanément pour palier toute éventualité d'erreurs. De même tout doit être mis en oeuvre pour que les deux réactions se fassent dans les mêmes conditions. La valeur de l'indice d'iode (Ii) se déduit de l'équation 3.5 suivante et les résultats des expériences figurent dans le tableau 3.4.

$$Ii = \frac{(V - V') * N * 12.69}{P} \quad [3.5]$$

où V = volume en ml de thiosulfate de sodium consommé pour le titrage du blanc

V' = volume en ml de thiosulfate de sodium consommé pour le titrage de l'échantillon

N = normalité du thiosulfate de sodium

P = masse de l'échantillon en g

Ii = indice d'iode

***Tableau 3.4 : Indices d'iode***

/	Huile de tournesol				Huile de pourghère			
N°	P[g]	V'[ml]	V[ml]	Ii	P[g]	V'[ml]	V[ml]	Ii
1	0.29	21.8	51.3	129.1	0.29	27.4	51.3	104.6
2	0.28	20.9	51.3	128.9	0.29	25.8	48.9	102.1
3	-	-	-	-	0.33	25.5	49.2	99.1
4	-	-	-	-	0.28	26.9	48.9	99.1
5	-	-	-	-	0.27	27.6	49.6	102.4
6	-	-	-	-	0.3	26.2	49.6	98.9
7	-	-	-	-	0.28	27.7	49.6	98.9
Ii moyen	-	-	-	129	-	-	-	100.0

### 3.2.5 Indice de diène

L'indice de diène est une mesure de l'insaturation des huiles à partir des doubles liaisons conjuguées qu'elles contiennent. *Diels et Alder [Handbook of Organic Chemistry, 1975]* ont en effet découvert que les composés carbonyles non saturés réagissent avec les hydrocarbures diènes conjugués par addition 1, 4. Un exemple de cette réaction est celle entre l'anhydride maléique et le 1,3 butadiène. Ce processus est la base du calcul des doubles liaisons conjuguées des huiles et des graisses.

L'indice de diène représente la quantité d'iode exprimée en g équivalent d'anhydride maléique, fixé par les doubles liaisons présentes dans 100 g de graisse. Il est exprimé en terme de nombre équivalent de cg d'iode par g d'échantillon. Le tableau 3.5 illustre les résultats des expériences effectuées ; l'indice de diène étant calculée à partir de l'équation 3.6.

$$Id = \frac{(V - V') * 12.692 * N}{P} \quad [3.6]$$

où Id = indice de diène

V = volume en ml de la solution de NaOH consommé pour le titrage du blanc,

V' = volume en ml de la solution de NaOH consommé pour le titrage de l'échantillon,

N = normalité de la solution de NaOH,

P = masse en g de l'échantillon d'huile

**Tableau 3.5: Indices de diène des huiles de tournesol et de pourghère**

Expérience	Tournesol				Pourghère			
N°	P[g]	V'[ml]	V [ml]	Id	P [g]	V'[ml]	V [ml]	Id
1	3	23.9	24.2	1.2	3.01	24.2	23.8	1.6
2	-	-	-	-	3.02	24	23.7	1.3
3	3	23.7	24	1.2	3.01	24	23.6	1.6
Id moyen	-	-	-	1.2	-	-	-	1.5

L'indice de diène de l'huile de pourghère obtenu après 3 déterminations est compris entre 1.3 et 1.6. Deux essais seulement ont été faits pour l'huile de tournesol et les résultats obtenus



indiquent que les indices de diène des huiles de pourghère et de tournesol sont différents (en moyenne 1.5 pour l'huile de pourghère et 1.2 pour l'huile de tournesol).

### 3.2.6 Indice d'acidité

L'acidité est une expression conventionnelle du contenu en pourcentage d'acides gras libres dans les huiles et graisses. Il est aussi appelé degré d'acidité (Da). L'indice d'acidité (Ia) s'exprime en pesant en mg la quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) pour neutraliser un gramme d'huile.

$$Da = \frac{V * M * N}{10 * P} * [\%] \quad [3.7]$$

$$Ia = \frac{56.1 * V * N}{P} \quad [3.8]$$

où V = volume en ml de solution éthanolyque de KOH utilisé

N = normalité de la solution de KOH utilisée

M = masse moléculaire de l'acide oléique en fonction duquel s'exprime l'acidité

282.47g/mol

P = masse en g de l'échantillon

Da = degré d'acidité

Ia = indice d'acidité

**N.B. :** Normalement, en référence, l'acidité s'exprime en pourcentage d'acide oléique. Pour des cas particuliers, sa référence d'expression serait en pourcentage d'acide palmitique, laurique, ou autres selon la nature de la graisse ou de l'huile.

Les résultats du tableau 3.6 ci-dessous montrent que l'huile brute de pourghère possède une acidité libre élevée par rapport à l'huile de tournesol. L'indice d'acidité trouvé permet de faire une première estimation de la quantité de catalyseur alcalin pouvant être consommée lors de la réaction de transestérification de l'huile brute de pourghère. L'indice d'acidité de l'huile de pourghère étant de 15.3, il faudrait 15.3 mg de KOH/1000 mg d'huile c'est à dire 1.5% de KOH

(en masse d'huile utilisée) pour neutraliser l'acidité de l'huile et permettre ainsi le déroulement de la réaction de transestérification.

**Tableau 3.6 : Indice et degré d'acidité des huiles de tournesol et de pourghère**

/	Tournesol				Pourghère			
N°	P [g]	V [ml]	Ia	Da	P [g]	V [ml]	Ia	Da
1	5.56	0.04	0.2	10.2	5.71	2.9	14.6	7.2
2	10.59	0.08	0.2	10.7	7.08	3.8	15.1	7.6
3	19.33	0.15	0.2	11	10.37	5.6	15.2	7.6
4	-	-	-	-	11.95	6.5	15.3	7.6
5	-	-	-	-	5.02	2.8	15.6	7.9
6	-	-	-	-	5.09	2.8	15.4	7.8
7	-	-	-	-	5.41	3	15.1	7.8
<b>Indices moyens</b>			<b>0.2</b>	<b>10.4</b>			<b>15.3</b>	<b>7.7</b>

### 3.2.7. Indice de peroxyde

L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalent d'oxygène actif contenu dans un kilogramme de matière à essayer. Il est calculé à partir de l'iode libéré de l'iodure de potassium en opérant dans des conditions indiquées (annexe 2). Les substances qui oxydent l'iodure de potassium sont supposées être des peroxydes et autres produits d'oxydation des huiles ; elles donnent une première estimation quantitative des peroxydes de l'huile.

#### Calculs et résultats

L'indice de peroxyde se calcule par la formule [3.9] suivante et s'exprime en milliéquivalent d'oxygène par kilogramme d'échantillon.

$$I_p = \frac{VxN}{P} \times 1000 \quad [3.9]$$

où V = volume en ml de solution de thiosulfate consommé pour le titrage

N = normalité de la solution de thiosulfate

P = masse de l'échantillon en g

I<sub>p</sub> = indice de peroxyde

Parallèlement à cet essai, un essai à blanc a été effectué (sans huile) et qui donne un indice nul. Les essais ont été effectués sur 4 échantillons incluant le blanc et l'indice moyen trouvé pour l'huile brute de pourghère est  $I_p = 22.3$

### 3.2.8 Conclusion

Le tableau 3.7 illustre les diverses propriétés physico-chimiques déterminées pour l'huile de pourghère comparativement à l'huile de tournesol, une huile témoin, en y incluant les caractéristiques données dans la littérature. Les valeurs expérimentales trouvées pour l'huile témoin utilisée (l'huile de tournesol) sont très proches de celles trouvées dans la littérature, ce qui permet de juger positivement les méthodes de détermination utilisées lors des expériences. Toutefois, l'existence de plusieurs types d'huiles (méthodes d'extraction et de raffinage), de plusieurs types de plantes (même famille que le pourghère) peuvent avoir des conséquences directes sur les caractéristiques trouvées.

**Tableau 3.7: Quelques propriétés physico-chimiques des huiles de tournesol et de pourghère**

Caractéristiques	Huile de tournesol		Huile de pourghère	
	Littérature	Expérimentale	Littérature	Expérimentale
Masse moléculaire [kg/kmole]	892	891.3	870	866.9
Densité (à 20°C)	0.9230	0.9235	0.9135	0.9145
Viscosité à 20 °C [cp]	34.9 à 40°C	69.5	69.6	70.8
Point éclair [°C]	274	285	340	295-320
Pouvoir calorifique [MJ/Kg]	39.4	-	41.8	40.6
Résidu carbone	0.23	-	0.45	-
Indice de cétane	37.1	-	52	-
Indice de diène	-	1.2	-	1.5
Indice de peroxyde	-	-	-	22.3
Indice de saponification	188.7	188.9	192.4	194.2
Indice d'acidité	0.15-0.20	0.20-0.25	-	15.34
Indice d'iode	125.5	129.0	99.6	100

## IV. VALORISATION DE L'HUILE DE POURGHÈRE PAR TRANSESTÉRIFICATION

### 4.1. Introduction

Des essais de valorisation des huiles végétales ont été effectués dans divers domaines à travers le monde. Ces essais, conduisant à l'amélioration de certaines propriétés (viscosité, courbes de distillation ...) sont également applicables à différents degrés par diverses méthodes parmi lesquelles :

- la pyrolyse,
- la dilution,
- le craquage et l'hydrocraquage,
- la microémulsion,
- la transestérification.

Des six méthodes citées ci-dessus, la transestérification est la plus adaptée au contexte de carburant diesel de remplacement. Elle consiste à traiter l'huile brute de pourghère à l'aide d'un alcool (le méthanol ou l'éthanol) pour obtenir un combustible dont les caractéristiques physiques se rapprochent de celles d'un carburant diesel ordinaire.

Chimiquement, le procédé de transestérification consiste à ôter la molécule de glycérine des chaînes d'acides gras et à les remplacer dans chacune d'elles par une molécule d'alcool léger (le méthanol ou l'éthanol dans la présente étude). Le résultat de cette réaction chimique est un mélange d'esters d'huile végétale et environ 10% de glycérine qui devra subir une autre transformation pour pouvoir concurrencer en qualité, la glycérine synthétique.

L'objectif principal visé pour les divers essais qui suivent, est d'arriver à optimiser cette réaction de transestérification, qui peut se dérouler même à la température ambiante. Les méthodes ASTM déjà existantes, ainsi que les normes espagnoles (Instituto de Racionalization del Trabajo, Una Norma Espanola ...) ont permis de choisir les appareils et les réactifs utilisés pour la caractérisation de l'huile de pourghère. L'interprétation des caractéristiques physico-chimiques (chapitre 3 précédent) de l'huile de pourghère ont permis d'identifier les paramètres pouvant

conduire à une bonne conversion de l'huile de pourghère en esters méthyliques (E.M.P.) et éthyliques (E.E.P.) d'huile de pourghère.

#### 4.2. Matériel et méthode

Le matériel utilisé est composé essentiellement de :

- réacteur à double corps (de marque Pobel) en pyrex de 250 ml,
- ballon de 100 ml à 3 entrées,
- cristalliseur et système de chauffage au bain-marie,
- thermostat et thermomètres,
- agitateurs et barreaux magnétiques,
- condenseurs,
- cylindres gradués de 25 et 50 ml,
- entonnoir et ampoules de décantation,
- pH-mètre.

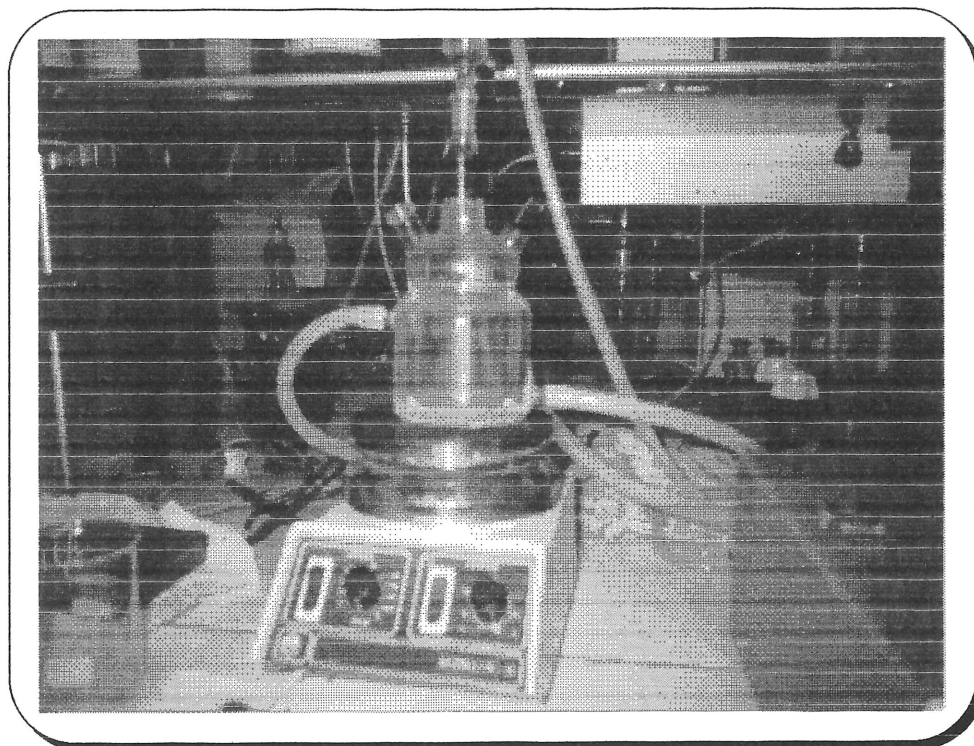
Les réactifs nécessaires pour la réaction de transestérification des huiles de tournesol (raffinée) et de pourghère (brute) sont :

- méthanol 99%, éthanol 95 et 97%,
- hydroxydes de sodium et de potassium de grade ACS, pureté 87.5%
- acide citrique (neutraliseur)
- solvants (acétone, méthanol et éthanol),
- sulfate de cuivre anhydre et/ ou tamis moléculaire.

Le réacteur à double corps utilisé possède 3 entrées servant au montage du condenseur, au port du thermomètre et à l'introduction de l'huile ou de la solution d'alcool. Ce dernier port sert également de trou de prélèvement d'échantillons. Le contrôle de la température du bain d'eau à l'aide d'un thermostat permet de maintenir constante la température de l'eau circulant autour du milieu réactionnel. La figure 4.1 illustre une vue d'ensemble du montage incluant le réacteur.

Le procédé d'alcoolyse utilisé est décrit comme suit. La quantité de catalyseur nécessaire est pesée et mise aussi rapidement que possible dans l'alcool utilisé (voir annexe 3). Ce mélange est chauffé dans le réacteur jusqu'à une température voisine du point d'ébullition de l'alcool utilisé.

L'huile précédemment chauffée (à la température désirée) est ensuite introduite par une des entrées du réacteur ou par l'embout supérieur du condenseur, tout en agitant fortement le mélange réactionnel (agitation magnétique). La température du mélange réactionnel est alors maintenue aux environs de 60 ou 70°C selon que le méthanol ou l'éthanol est utilisé comme alcool. Cela permet d'éviter de faire évaporer l'alcool au cours de la réaction. Maintenu dans cet état, la réaction est terminée entre 1 heure et 4 heures de temps selon les paramètres utilisés. Les opérations qui seront étudiées dans cette étude sont : la réaction de transestérification, la séparation de phase et le lavage (purification) des esters obtenus.

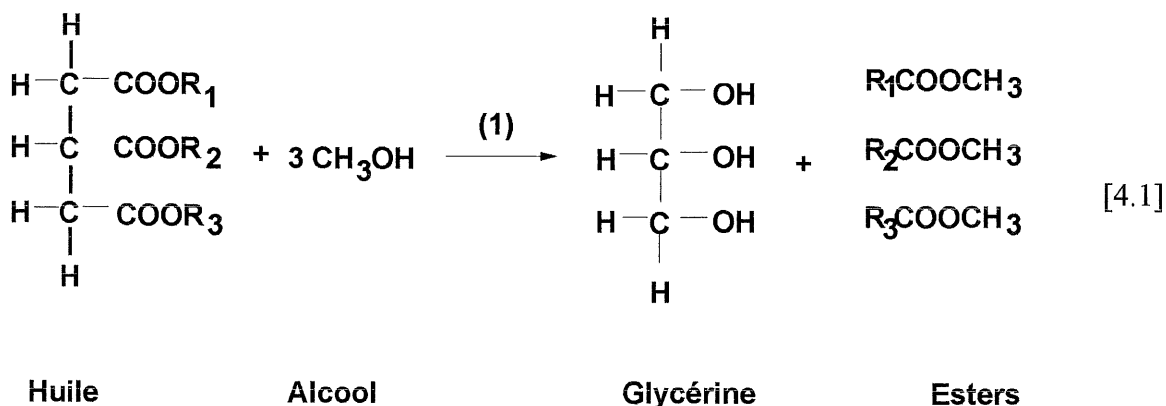


***Figure 4.1 : Vue d'ensemble du réacteur et de l'équipement utilisé***

#### **4.2.1 Réaction de transestérification**

La transestérification, comme déjà définie, consiste à faire agir un alcool léger sur une huile en présence d'un catalyseur acide ou basique. Au cours de la réaction, 3 molécules d'alcool s'échangent contre une molécule de glycérol. Ce glycérol se sépare du reste de la molécule des acides gras qui se transforment en esters d'acides gras de l'alcool utilisé (méthanol ou éthanol) selon l'équation de réaction 4.1. Dans cette équation, le radical  $\text{CH}_3$  peut être remplacé par

n'importe quel groupe alkyle et donc devient le radical  $\text{CH}_3\text{CH}_2$  lors de la production des esters éthyliques.



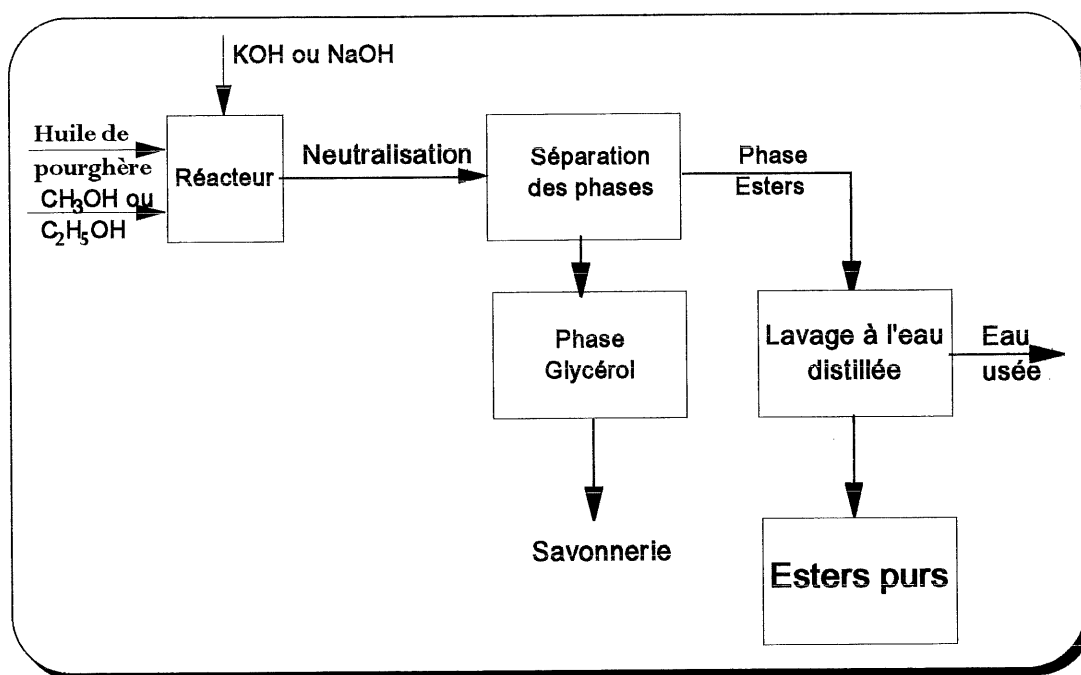
(1) = Catalyseur

#### 4.2.2 La séparation de phase et la purification des esters

La séparation de phase se fait dans une ampoule à décanter et s'opère dès que l'agitation est arrêtée. Lors de la production des esters méthyliques, la séparation des phases étant facile, il n'est pas nécessaire d'utiliser une solution acide pour neutraliser le mélange réactionnel. Cependant les esters obtenus doivent être lavés à l'eau pour faire disparaître les traces d'alcool et de catalyseur. Dans ce cas, une petite quantité d'eau distillée (<20% de la masse de l'huile utilisée) est aspergée sur les esters en les remuant lentement pour éviter qu'une émulsion durable ne se forme, émulsion qui pourrait empêcher la séparation des esters de l'eau. Aux environs d'un pH 7.0, le mélange est versé dans une ampoule à décantation pour un minimum de 24 heures de temps.

Quant aux esters éthyliques, plus difficiles à se séparer de la phase glycérine, ils doivent être neutralisés avec une solution d'acide citrique jusqu'aux environs d'un pH 7.0 ; le lavage est compris dans la phase séparation. En effet, l'acide citrique est dissout dans de l'eau distillée (4-8% en masse) et la solution est introduite dans le mélange réactionnel pour ramener son pH à 7.0 en ramenant l'agitation à son minimum (200 rpm durant 5 minutes environ). Le mélange commence à décanter dès que l'agitation est arrêtée. La séparation s'opère en transvasant le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter et, sauf pour des cas d'émulsion durable, 24 heures suffisent pour arriver à une bonne séparation et à une disparition complète de l'émulsion. L'alcool et le catalyseur

résiduels se dissolvent dans la phase glycériqueuse (aqueuse). Ces esters peuvent être lavés ensuite avec de l'eau (si leur pH reste supérieur à 7.0), mais des difficultés de séparation peuvent surgir et 15 à 20% de leur masse est alors perdu dans l'émulsion formée.



**Figure 4.2 : Étapes de la production des esters d'huile de pourghère**

### 4.3. Étude expérimentale

#### 4.3.1 Paramètres de la réaction

Cette étude commence par la détermination des divers paramètres qui influencent la qualité de la réaction de transestérification à savoir : l'agitation, la température, le catalyseur et la qualité de l'alcool (pureté ou pourcentage en eau). Toutefois, le temps de réaction comme 5ème paramètre pourra intervenir lorsque les premières conditions réactionnelles sont satisfaites. Le tableau 4.1 ci-dessous donne une idée sur les paramètres ci-dessus indiqués et permettra en même temps de faire une estimation des divers paramètres pris en compte pendant la réaction.

Avec ce schéma, il est possible de faire un plan expérimental  $2^{k-1}$  ( $k = 4$  facteurs), donc 8 expériences pour voir le pourcentage de conversion de l'huile en esters dépendamment de ces 4 facteurs et suivant le plan factoriel du tableau 4.2. En plus de ces expériences, un point central a été déterminé et, deux essais supplémentaires ont été effectués à ce point.



**Tableau 4.1 : Conditions expérimentales [avec le méthanol]**

N°	Paramètres	Niveau maximal des paramètres = +1 et minimal = -1	
1	Agitation	Maxi (+1) = 1000 rpm	Mini (-1) = 200 rpm
2	Température	Maxi (+1) = 60°C	près de 30°C (-1)
3	Catalyseur	NaOH (+1) = 1.6%	NaOH (-1) = 1.4%
4	Méthanol	150% excès = +1	100% excès = -1

**Tableau 4.2 : Plan d'expériences [avec le méthanol]**

Expériences N°	Paramètres				Conversion [%]
	1	2	3	4	
1	-1	-1	-1	-1	?
2	1	-1	-1	1	?
3	-1	1	-1	1	?
4	1	1	-1	-1	?
P.C	600 rpm	45°C	1.5%	125%	?
5	-1	-1	1	1	?
6	1	-1	1	-1	?
7	-1	1	1	-1	?
8	1	1	1	1	?
P.C	600 rpm	45°C	1.5%	125%	?

**N.B :** 1) Dans ce schéma d'expériences, le temps de réaction n'intervient pas car il est prévu de faire des échantillonnages réguliers de 2-4 ml durant chaque expérience après 30 min, 1h, 1h 30, 2h, 3h et 4h. Ces échantillons sont analysés en chromatographie en phase gazeuse pour déterminer la qualité de la conversion.

2) Un point central des divers paramètres est également défini, point pour lequel des expériences sont effectuées après chaque 4 expériences du plan factoriel. Les valeurs des 4 paramètres choisis dépendent de l'alcool et du catalyseur utilisé.

#### 4.3.2 Résultats expérimentaux

Les esters méthyliques (E.M.P.) se séparant bien de la phase glycérine, aucune neutralisation du mélange réactionnel avec une solution acide n'est nécessaire. Le pH du mélange étant de l'ordre de 9 à 12 (alcalin), les esters doivent être lavés à l'eau pour faire disparaître toutes les traces de catalyseur alcalin et de méthanol pour pouvoir être utilisés comme carburant diesel. Une émulsion peut se former dans ce cas, émulsion qui selon les cas peut persister pendant 24 à 48 heures. Cependant lorsque l'émulsion persiste, une perte considérable d'esters est constatée car la phase intermédiaire (émulsion d'esters dans eau) ne peut qu'augmenter la masse de la phase

glycérineuse (aqueuse), diminuant ainsi, la quantité d'esters purs obtenus. Le tableau 4.3 ci après illustre le pourcentage d'esters purs récupérés après le lavage des esters bruts obtenus. Quant à la production des esters éthyliques (E.E.P.), elle nécessite une neutralisation du mélange réactionnel pour que la séparation de phase soit d'une bonne qualité. Le lavage dépendra donc de la basicité des esters obtenus, c'est à dire qu'aucune opération de lavage ne sera nécessaire si les esters ont un pH 7.0. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 4.4.

**Tableau 4.3 : Plan d'expériences en  $2^{k-1}$  [méthanol]**

Expériences N°	Paramètres				Conversion [%]
	1	2	3	4	
1	-1	-1	-1	-1	0
2	+1	-1	-1	+1	77.3
3	-1	+1	-1	+1	68.7
4	+1	+1	-1	-1	28.2
P.C	600rpm	45°C	1.5%	125%	92.9
5	-1	-1	+1	+1	87.5
6	+1	-1	+1	-1	18.8
7	-1	+1	+1	-1	65.9
8	+1	+1	+1	+1	98.8
P.C	600rpm	45°C	1.5%	125%	93.3

**N.B :** Avec une huile nouvellement extraite, un pourcentage de conversion de 30% d'esters est observé pour la réaction n°1. Cependant, l'analyse d'un échantillon de ces esters montre une mauvaise séparation des composés.

**Tableau 4.4 : Plan d'expériences en  $2^{k-1}$  [Éthanol]**

Expériences N°	Paramètres				Conversion [%]
	1	2	3	4	
1	-1	-1	-1	-1	28.4
2	+1	-1	-1	+1	94.8
3	-1	+1	-1	+1	63.3
4	+1	+1	-1	-1	35.6
P.C	600rpm	45°C	1.6%	87.5%	94.2
5	-1	-1	+1	+1	86.6
6	+1	-1	+1	-1	22.4
7	-1	+1	+1	-1	72.1
8	+1	+1	+1	+1	96.4
P.C	600rpm	45°C	1.6%	87.5%	94.8

## Conclusion

Il est à noter que les 10 expériences ne constituant pas un véritable plan d'expériences  $2^{k-1}$ , il n'est pas possible d'utiliser l'analyse de la variance d'une telle méthode. C'est pourquoi, un jugement de valeur sera fait juste sur les résultats trouvés par rapport aux 4 paramètres indiqués. Le plan d'expériences a cependant permis de comparer les rendements des divers essais, en tenant compte des 4 paramètres : l'agitation, la température, le pourcentage de catalyseur (par rapport à la masse d'huile utilisée) et l'excès d'alcool. Pour arriver à une bonne conversion en esters méthyliques (98.8%), une forte agitation (1000 rpm), une température de 60 °C, 1.5-1.6% d'hydroxyde de sodium et 150% d'excès de méthanol sont nécessaires. Parallèlement, une forte agitation (1000 rpm), une température de 70 °C, 1.6-1.8% d'hydroxyde de potassium et 100% d'excès d'éthanol permettent d'atteindre 96.4% de pourcentage de conversion en esters éthyliques d'huile de pourghère.

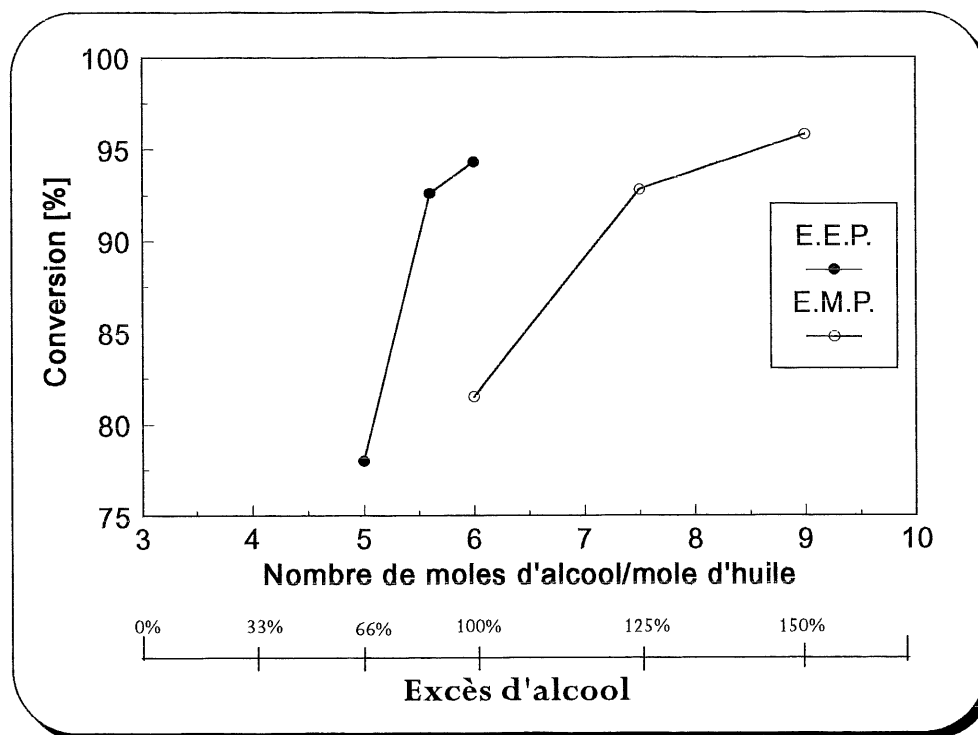
## **4.4. Caractéristiques cinétiques de la réaction**

### **4.4.1 Effet de la stoechiométrie**

Parallèlement au plan d'expériences, la réaction de transestérification a été étudiée par rapport à la quantité stoechiométrique de l'alcool utilisé. Des échantillons de 50 g d'huile brute de pourghère ont été transestérifiés pour étudier l'effet du ratio molaire (alcool/huile) sur la réaction de transestérification. En effet, en utilisant le même catalyseur, c'est à dire l'hydroxyde de sodium, les esters méthyliques ont une plus grande facilité à la séparation que les esters éthyliques. Là aussi, le degré de pureté de l'alcool fait la différence car le méthanol utilisé a 99% de pureté alors que l'éthanol a une pureté de 95-97%.

Une autre série d'expériences a été effectuée en utilisant 1.5 % d'hydroxyde de sodium (1.6% d'hydroxyde de potassium) comme catalyseurs et en faisant varier la quantité stoechiométrique des alcools utilisé. Des excès d'éthanol de 3:1 (quantité stoechiométrique initiale), 4:1 (33% d'excès), 5:1 (66% d'excès), 5.6:1 (87.5% d'excès) et 6:1 (100% d'excès) ont été utilisés pour transestérifier des échantillons de 50 g d'huile de pourghère. Pour les esters méthyliques l'excès de méthanol utilisé est de 150%. Après 2 heures de réaction, les taux de conversion indiqués sur la figure 4.3 ont été trouvés. La conversion maximale obtenue dans ces

conditions est de 95.5% pour les esters méthyliques (E.M.P.) et 94% pour les esters éthyliques (E.E.P.).



**Figure 4.3 :** Taux de conversion de l'huile de pourghère en esters en fonction du ratio molaire

Des essais effectués en laboratoire (Université de Sherbrooke), dans les mêmes conditions (en diminuant l'excès de d'alcool) ont permis de montrer qu'il est possible d'obtenir les mêmes taux de conversion en ajoutant l'alcool au milieu réactionnel en 3 portions. Ces taux indiquent qu'il n'y pas de grande différence en utilisant 87.5 % et 100% d'excès d'éthanol, de même qu'entre 125% et 150% de méthanol. Il est donc possible de diminuer le coût des esters en diminuant les quantités d'alcool utilisées.

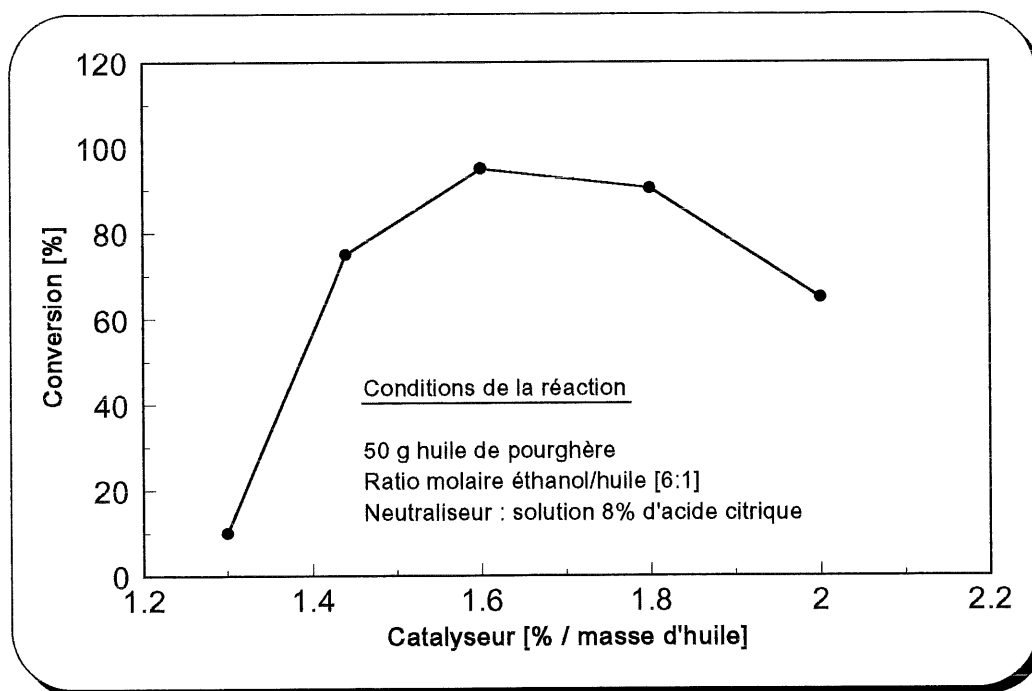
#### 4.4.2 Effet de l'agitation

La réaction de transestérification ne peut se dérouler sans une bonne agitation du mélange réactionnel pendant les premières minutes où le mélange est effectué. Toutefois après quelques minutes d'agitation (5-15 minutes), lorsque le mélange réactionnel devient homogène, le pourcentage de conversion n'est plus fonction de l'agitation. Mais, en général pour éviter des

problèmes de saponification, l'agitation doit continuer quelque soit l'homogénéité du milieu réactionnel et cela jusqu'à la fin de la réaction.

#### 4.4.3 Effet du catalyseur

L'un des facteurs les plus importants lors de la conversion de l'huile de pourghère en esters méthyliques et éthyliques est la nature et la quantité de catalyseur utilisé (hydroxydes de potassium et de sodium). Ainsi des essais ont été effectués en utilisant des ratios molaires fixes de 150% (pour le méthanol) et 100% (pour l'éthanol). Des pourcentages (par rapport à la masse d'huile utilisée) de catalyseur de 1.3 à 2% ont permis de mieux estimer les marges nécessaires pour avoir une bonne conversion, comme l'illustre la figure 4.4. Le taux de 1.6% d'hydroxyde de potassium est en général suffisant pour arriver à une bonne conversion lors de production des esters éthyliques d'huile de pourghère lorsque l'huile n'a pas été entreposée. Ce qui signifie que le taux de 1.8% de catalyseur (sur la masse d'huile de pourghère) peut être excédentaire, car les esters produits peuvent contenir une certaine proportion de savons. Après le lavage de ces esters, l'émulsion durable peut faire perdre entre 20 et 30% du volume des esters.



***Figure 4.4 : Taux de conversion en fonction du pourcentage de catalyseur***

#### 4.4.4 Effet de la température

La température du milieu réactionnel au moment où s'effectue le mélange est très importante, car le mélange tend à se solidifier à la température ambiante et même aux environs de 40°C. À 60 °C et plus, le phénomène de solidification est moins rencontré tant que la quantité de catalyseur utilisé reste dans le palier des tableaux 4.3 et 4.4. Lors de la formation de savon, il est difficile de faire redémarrer car le milieu réactionnel (pâteux) ne permet pas à l'agitateur de tourner. Ce phénomène, résultat de l'interaction température-agitation, est évité en agitant fortement le mélange réactionnel et en y versant lentement la solution alcaline d'alcool (catalyseur dans alcool). Lorsque ce problème est évité, à la fin de la réaction, de bons taux de conversion sont obtenus, même lorsque la réaction s'est déroulée à une température inférieure à 40 °C. Donc, il est possible, pour des raisons énergétiques de faire la réaction de transestérification à la température ambiante en prenant soin que l'agitation soit forte, surtout au début de la réaction.

#### 4.4.5 Effet du neutraliseur

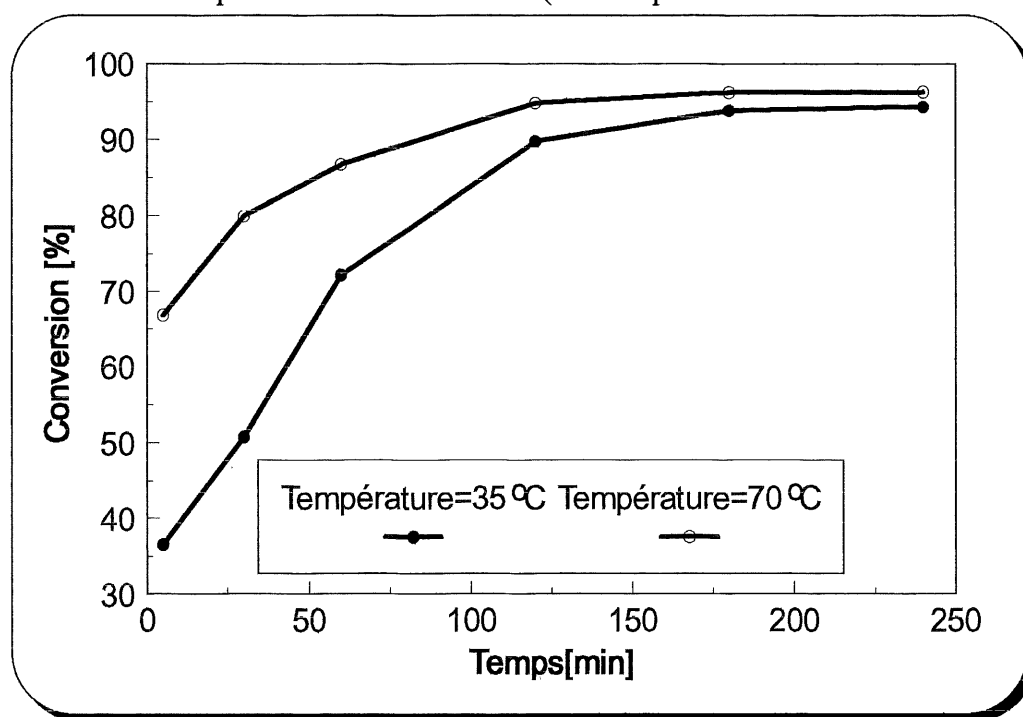
L'effet du neutraliseur est surtout important lors de la production des esters éthyliques. En effet, il intervient directement sur la séparation des phases lors de la décantation. Par exemple, 4 échantillons de 11 ml (contenant 8.33 g d'huile chacun) ont été prélevés du mélange réactionnel (après 2 heures de réaction) provenant d'un essai de conversion de 50 g d'huile de pourghère. Un excès d'éthanol de 100% (ratio molaire 6:1 éthanol/huile) ainsi que 1.6% d'hydroxyde de potassium (sur la masse de l'huile) ont été utilisés. Trois échantillons ont été neutralisés avec une solution d'acide citrique 8% et un quatrième échantillon (standard, noté échantillon N°1) a décanté sans être neutralisé (pH 10.8). Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau 4.5 suivant.

***Tableau 4.5 : Effet du neutraliseur (acide citrique) sur le taux d'esters récupérés***

N° échantillon	1	2	3	4
pH du mélange réactionnel	10.8	8.2	7.6	7
Volume de solution acide [ml]	0	2	4	5
Masse d'esters obtenus [g]	4.7	5.2	7.7	7.9
Esters récupérés [%]/esters bruts	56.8	61.9	92.9	94.8

#### 4.4.6 Effet du temps de réaction

Le paramètre temps de réaction n'ayant pas été pris en compte dans le plan d'expériences, les deux expériences à rendement élevé effectuées à 35 °C et 70 °C ont été reprises pour faire des échantillonnages fréquents de 2 ml (5 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min et 240 min). Ainsi, le pourcentage d'esters a été calculé sur chaque échantillon (figure 4.5). Toutefois, le temps de réaction de 4 heures (temps de réaction optimal pour une expérience faite à la température ambiante), aussi long qu'il soit, peut faire économiser sur le coût de l'énergie nécessaire au chauffage du mélange réactionnel. En effet au bout du compte presque les mêmes quantités d'esters ont été obtenus après 4 heures de réaction (aux températures de réaction de 35 et 70 °C).



**Figure 4.5 :** Conversion en esters en fonction du temps

#### Conclusion

La recherche sur l'optimisation de la réaction de transestérification pour l'huile brute de pourghère extraite à partir de graines entières a permis de conclure que malgré son indice d'acidité élevé, des conditions de réaction particulières (l'excès d'alcool, 150% de méthanol et 100% d'éthanol et surtout la quantité de catalyseur alcalin utilisés, 1.5% de NaOH et 1.8% de KOH) ont pu être déterminées pour atteindre un pourcentage de conversion en esters autour de 96%. Toutefois, à cause de l'émulsion durable que provoque le lavage des esters, des pertes considérables en esters sont souvent observées (15-20 %).

#### **4.5. Production d'esters d'huile de pourghère dans un réacteur de 10 litres**

Disposant d'une huile brute nouvellement extraite (à Bamako au Mali), il a fallu reprendre certaines expériences de transestérification déjà faites à Murcia (Espagne) et à Sherbrooke, pour vérifier les limites de validité des résultats en fonction du temps d'entreposage de l'huile de pourghère utilisée. Ces essais ont été faits dans le laboratoire de Chimie de l'École Nationale d'Ingénieurs de Bamako (Mali) sous des conditions se rapprochant le plus possible de celles sous lesquelles les essais avaient été effectués à Murcia et à Sherbrooke.

Pour produire des esters éthyliques au Mali (objet de cette recherche), il convient de procéder à l'optimisation de cette réaction de transestérification utilisant comme alcool, le méthanol technique et l'éthanol 95 et 97% produit au Mali. C'est ce qui va être fait dans cette partie, en transestérifiant de petites quantités d'huile (100 g) dans un réacteur de 250 ml. À partir des résultats obtenus, des expériences de production à l'échelle de "consommation journalière d'un moteur" seront optimisées dans un réacteur de 10 litres.

##### **4.5.1 Matériel et méthode**

Le matériel utilisé pour la production des esters est constitué de :

- un réacteur en pyrex de 250 ml,
- un condenseur,
- un réacteur de 10 litres,
- 4 bidons à décanter avec robinet,
- une pompe,
- un compresseur,
- une plaque chauffante,
- un ventilateur de refroidissement du moteur électrique du malaxeur.

Quant aux produits chimiques utilisés, ils sont constitués de :

- a) Huile : l'huile utilisée dans cette étude a été extraite à la presse à vis (type "Sundhara") ;
- b) Alcool : deux types d'alcools ont été utilisés au cours des expériences
  - méthanol technique, puisé dans un fût de 200 litres (pureté < 97 %),
  - éthanol 95% à 97% produit dans les sucreries de l'Office du Niger et vendu sur place au Mali ;



c) Hydroxyde de sodium et de potassium : Pour des besoins de comparaison, trois types de catalyseurs ont été utilisés

- hydroxyde sodium en pastilles, grade ACS, pureté 87.5%,
- hydroxyde de potassium en pastilles, grade ACS, pureté 87.5%,
- potasse caustique en barre (en vente libre au marché),
- acide citrique de grade ACS.

Les quantités de produits utilisés pour chaque essai sont :

Huile = 7.36 kg,

Méthanol = 1.76 Kg (150% d'excès)

Éthanol = 1.77 Kg (100% d'excès)

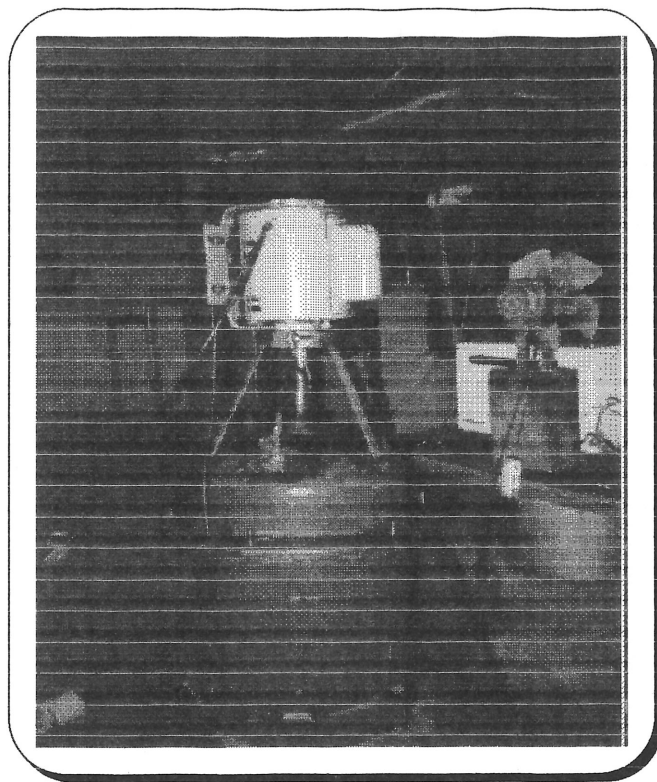
Hydroxyde de potassium = 118 g (1.6% sur la masse de l'huile utilisée)

Neutraliseur = solution 4-8 % d'acide citrique (sur la masse de l'eau)

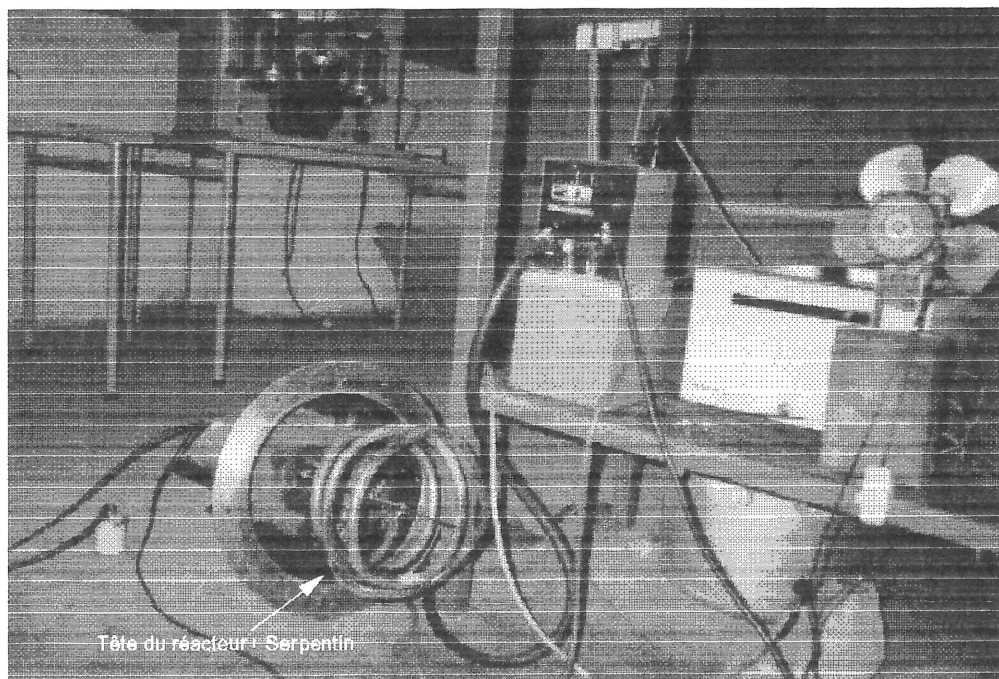
N.B. : Lorsque la potasse caustique (du marché local) est utilisé comme catalyseur, des pourcentages de 1.8 à 2 % (sur la masse d'huile) sont nécessaires pour arriver à un bon taux de conversion selon que 87.5% ou 100% d'excès d'éthanol est utilisé.

#### Description du réacteur

Ce réacteur a été fabriqué à partir d'une bouteille de gaz modifiée (figure 4.6). Un seau en plastique de diamètre extérieur égal au diamètre intérieur du réacteur y a été emmanché pour éviter au réacteur d'être attaqué par les produits chimiques utilisés. Le dessus du réacteur a été découpé (tête du réacteur) de sorte qu'il puisse être modifié pour servir de couvercle d'une part et d'autre part de support au serpentin soudé à l'intérieur (du couvercle) et dans lequel circule l'eau de chauffage du mélange réactionnel. La tête du réacteur (figure 4.7) est fixé à l'aide de boulons sur le réacteur ; l'étanchéité étant assurée à l'aide d'un joint plat.



***Figure 4.6 : Réacteur de 10 litres***



***Figure 4.7 : Tête du réacteur***

Le serpentín soudé à l'intérieur de la tête du réacteur, permet d'assurer la circulation d'eau chaude à la température où la réaction devrait se dérouler. Si alors par commodité ou par souci d'économie, ce réacteur devrait être utilisé pour la fabrication d'esters à la température ambiante, le serpentín et le moteur électrique du malaxeur peuvent être éliminés. Dans ces conditions, la réaction se déroulera à la température de la pièce, et un petit montage constitué de deux petites poulies et d'une courroie de transmission serviront à faire tourner le malaxeur à la main par intervalles de temps.

#### 4.5.2. Étude expérimentale

Le catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium) est dissout aussi rapidement que possible dans l'alcool (méthanol ou éthanol). Ce mélange est versé dans le réacteur contenant l'huile préalablement chauffée aux environs de 40°C. L'agitation est faite à l'aide d'un malaxeur couplé à un petit moteur électrique monté sur la tête du réacteur. La température du mélange réactionnel est alors maintenue à 40°C. Maintenue dans cet état, la réaction est terminée entre 2 heures et 4 heures de temps (l'augmentation de ce temps de réaction à 5 heures et plus n'augmentant plus le taux de conversion en esters). Des rendements de conversion de 82-94% en esters ont été obtenus après la neutralisation du mélange réactionnel avec une solution d'acide citrique.

#### Conclusion

Les divers essais de transestérification ont prouvé que la production des esters dans le type de réacteur décrit ci-haut permet d'obtenir des esters pour alimenter un moteur diesel à injection directe. D'autre part, pour diminuer les coûts d'opérations, la potasse caustique (un produit du marché local, de qualité pas très bien connue) a été utilisée pour conduire la réaction de transestérification. Cependant, il faudrait augmenter le pourcentage de potasse de 1.8 à 2% (par rapport à la masse de l'huile utilisée) pour arriver aux mêmes taux de conversion qu'avec l'hydroxyde de potassium de grade ACS préalablement utilisé. Avec l'éthanol 95%, les réactions ont donné de bons résultats avec un excès de 100% d'éthanol [ratio molaire de 6:1].

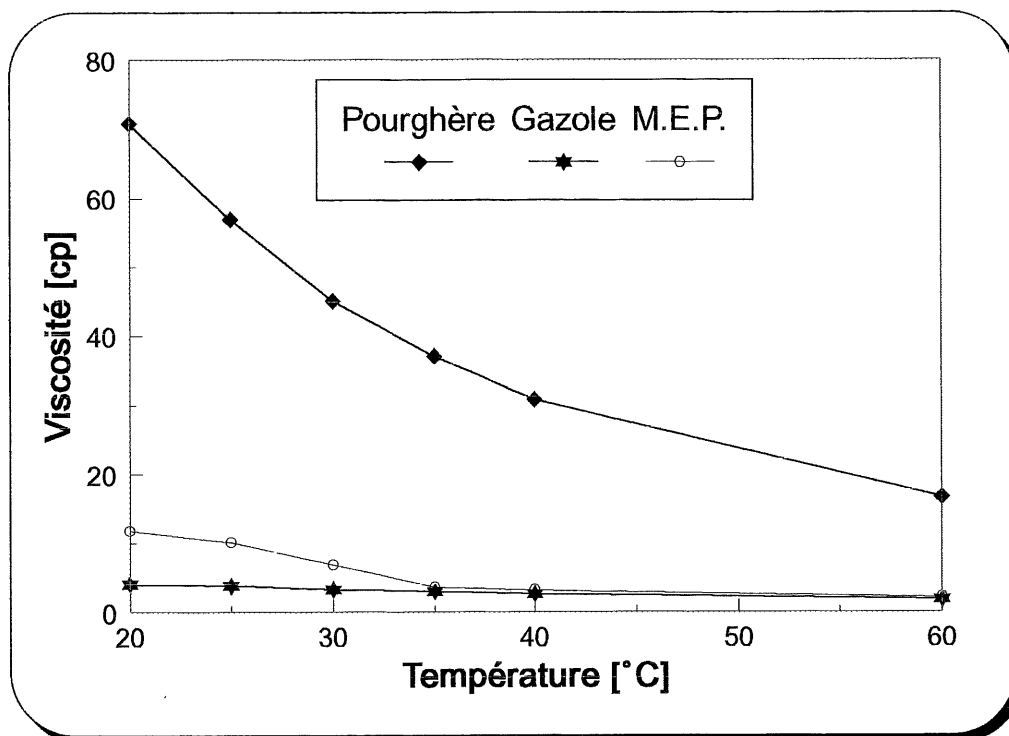
#### **4.6. Caractérisation des esters d'huile de pourghère**

Des essais ont été effectués sur des échantillons d'esters obtenus à la fois avec une huile stockée durant plus d'une année et avec une huile nouvellement extraite (quelques jours de stockage). Après la réaction de transestérification, la molécule de glycérine est échangée par des molécules de méthanol ou d'éthanol pour obtenir des esters méthyliques et éthyliques. Par conséquent, la masse moléculaire des esters est approximativement 3 fois inférieure à celle de l'huile de pourghère utilisée. D'autre part, la réaction de transestérification permet de raffiner l'huile car elle permet d'éliminer une grande partie des phospholipides et la quasi-totalité des acides gras libres que contenait l'huile. L'analyse chromatographique des esters obtenus permet de déterminer qualitativement la composition chimique des esters et quantitativement le pourcentage de chaque acide gras présent dans l'huile.

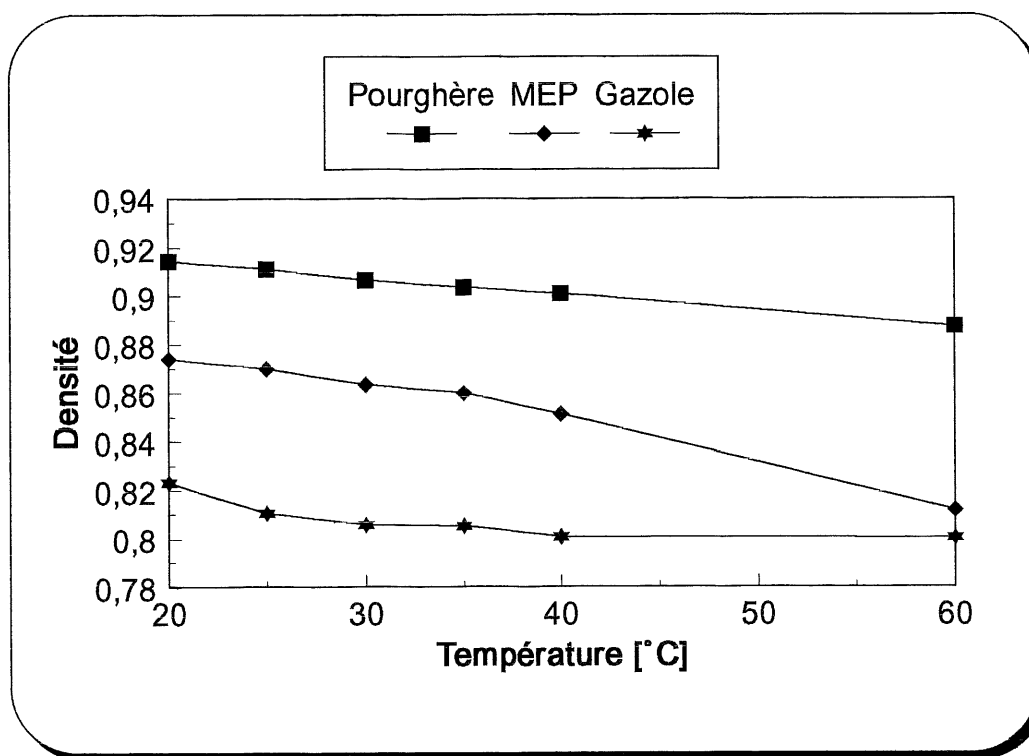
##### 4.6.1. Caractéristiques physico-chimiques des esters

###### 4.6.1.1 Densité et la viscosité

Les esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère ont l'avantage d'avoir une densité et une viscosité beaucoup plus faibles que ceux l'huile de pourghère. La viscosité (figure 4.8) et la densité (figure 4.9) des carburants décroissent avec l'augmentation de la température. Les courbes de viscosité de l'huile de pourghère et de ses esters décroissent plus rapidement que celle du gazole ; ce qui montre qu'au dessus de 60°C, ces courbes se rapprochent très rapidement. Quant aux courbes de densité (figure 4.9), elles montrent qu'à partir de 40°C, la densité du gazole reste constante alors que celle des esters décroît rapidement. Ce fait est très bénéfique pour la qualité de la pulvérisation de l'huile et de ses esters dans les chambres de combustion des moteurs.



**Figure 4.8 :** Viscosité dynamique de divers carburants en fonction de la température



**Figure 4.9:** Densité de divers carburants en fonction de la température

#### 4.6.1.2 Indice de cétane

L'indice de cétane d'un gazole représente la quantité de cétane dans un mélange cétane-alphaméthyl-naphtalène qui donne des propriétés d'autoinflammation identiques à celles du gazole. La façon la plus rapide pour le déterminer est l'utilisation de l'équation de Klopfenstein [équation 4.2]. Cette équation peut également s'obtenir à partir des indices d'iode et de saponification des esters méthyliques déterminés expérimentalement [équation 4.3].

$$I_{cétane} = 58.1 + 2.8 \frac{(n-8)}{2} - 15.9 * N \quad [4.2]$$

$$I_{cétane} = 46.3 + \frac{5458}{x} - 0.225 * y \quad [4.3]$$

n = nombre de carbone

N = nombre de doubles liaisons

x = indice de saponification

y = indice d'iode

À partir de l'équation 4.3, l'indice de cétane calculé pour les esters méthyliques d'huile de pourghère est estimé à 51. Cette valeur est proche de l'indice de cétane d'un carburant diesel normal (52) et même plus élevée que celle de certains carburants diesel (47 pour le diesel N°1).

#### 4.6.1.3 Indice d'acidité

L'indice d'acidité a été déterminé sur des échantillons d'esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère, obtenus après des réactions de transestérification ayant une conversion de 92-95%. Sa détermination a déjà été utilisée pour l'huile brute de pourghère (11-15.3). Les résultats expérimentaux obtenus indiquent une acidité de 0.03-0.05. Ce qui indique que le procédé de transestérification permet de raffiner le carburant en diminuant en même temps son taux d'acidité.

Il est à noter aussi que l'indice d'acidité d'une huile nouvellement extraite a été déterminé à nouveau (12.8 en moyenne) et, comme prédit, il est inférieur à celui d'une huile longtemps stockée (15.3 en moyenne). Ce phénomène influence (à la baisse) les quantités de catalyseur et d'alcool nécessaires pour atteindre des bons taux de conversion lors de la réaction de transestérification. En

effet, les huiles d'acidité libre élevée consomment beaucoup plus de catalyseur alcalin (lors d'une réaction de transestérification) que celles ne contenant que peu ou pas d'acides gras libres ou celles raffinées.

#### 4.6.1.4 Caractéristiques des esters d'huile de pourghère et du gazole

Le tableau 4.6 illustre certaines caractéristiques des esters méthyliques (E.M.P.) et éthyliques (E.E.P.) d'huile de pourghère obtenus après la réaction de transestérification comparativement à celles du gazole. La masse moléculaire des esters est de l'ordre du tiers de celle de l'huile (260 et 300 kg/kmole respectivement pour les esters méthyliques et éthyliques contre 866.9 kg/kmole pour l'huile brute de pourghère). L'acidité (0.03-0.05) ayant été éliminée, certaines réactions chimiques à l'intérieur de la chambre de combustion avec les pièces mécaniques ne sont plus à craindre (corrosion par exemple). De même, les dépôts de coke résultant de la nature de l'huile seront éliminés ou presque selon que le taux de lavage et de neutralisation des esters sera élevé ou bas.

**Tableau 4.6 : Propriétés de l'huile de pourghère et de ses esters par rapport au gazole**

<b>Caractéristiques</b>	<b>Huile de pourghère</b>	<b>E.M.P.</b>	<b>E.E.P.</b>	<b>Gazole</b>
Masse moléculaire [kg/kmole]	866.9	260	300	200
Densité (à 20°C)	0.9145	0.88	0.88	0.82-87
Viscosité [cp] à 20°C	70.8	12	12.2	3-4
Point éclair [°C]	295-310	-	-	54-84
Pouvoir calorifique [MJ/kg]	40.6	-	41.7	44.9
Résidus carbone	0.45	0.42	0.42	0.35
Indice de cétane	-	52	52	45-52
Indice de diène	1.5	-	-	-
Indice de peroxyde	22.3	-	-	-
Indice de saponification	194.2	-	-	-
Indice d'acidité	11-15.3	0.03-0.05	0.03-0.05	-
Indice d'iode	100	-	-	-

Lorsque la réaction de transestérification est incomplète, des mono et diglycérides peuvent rester dans les esters. Les monoglycérides peuvent être éliminés par filtration lorsqu'ils sont détectés dans les esters, sinon il faut éviter d'en former. La présence d'alcool dans les esters

améliore certaines de leurs qualités (viscosité, qualité à froid) au détriment d'autres (abaissement de l'indice de cétane et du point éclair par exemples).

#### 4.6.2. Analyse chromatographique

Le but de cette analyse est de montrer qu'après une réaction de transestérification, les esters d'huile de pourghère peuvent se séparer de la molécule de glycérine. En effet, la séparation de divers acides gras composant l'huile brute de pourghère peut être observée en chromatographie en phase gazeuse. Deux types de colonnes ont été utilisées à cet effet : une colonne OV-101 pour les premières estimations à Murcia (Espagne) et une colonne DB-5 par la suite. Lors de l'utilisation de la colonne OV-101, le chromatographe était connecté à un ordinateur et l'analyse chromatographique est faite sur un programme appelé "Peak Simple Chromatography Data System".

##### 4.6.2.1 Conditions des colonnes chromatographiques

La première colonne capillaire chromatographique utilisée est recouverte de phase stationnaire OV-101 qui est un polymère de méthyle phényle silicone. Elle provient de la compagnie "Chromatography Specialities" et a une longueur de 25 m. Quant à la colonne capillaire DB-5, de dimensions 60 m x 0.25 mm, elle provient de la compagnie "Supelco inc." Cette dernière a été utilisée (au laboratoire de génie chimique de l'Université de Sherbrooke) sur un chromatographe de marque Hewlett Packard (HP 5890), utilisant l'azote comme gaz porteur, un injecteur en mode split et un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Les paramètres des chromatographes sont illustrées par la figure 4.10. Aussi, les conditions optimales requises lors de l'injection des échantillons au GC sont les suivantes :

#### Détecteur

Type	à ionisation de flamme
Température	250 °C

#### Injecteur

Type	à débit divisé
Température	250 °C



### Colonne capillaire DB-5

Longueur	60 m
Diamètre interne	0.25 mm
Épaisseur de la pellicule	0.5 $\mu$ m

### Programme de température

Température initiale	140°C (130°C pour OV-101)
Taux de chauffage du four "rate 1"	5°C/min
Température finale 1	250°C
Taux de refroidissement du four "rate 2"	35°C/min
Température finale 2	140°C
Quantité d'échantillon à injecter	0.2 à 1 $\mu$ l.

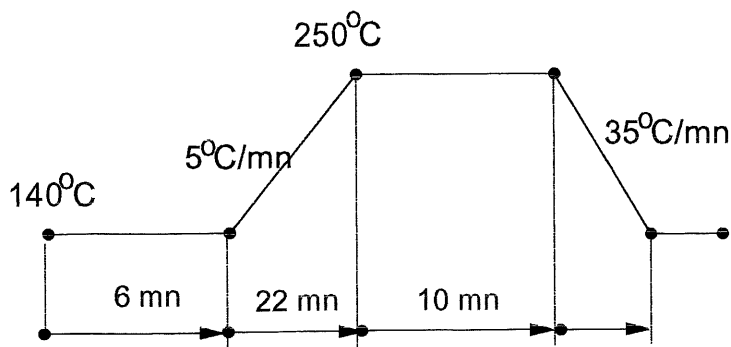
### Gaz vecteur

Type de gaz	Azote
Vitesse linéaire à 0°C	25.6 cm/s
Pression d'entrée	410 kPa
Débit	15 ml/min

D'autre part, un intégrateur électronique de marque Hewlett Packard HP 3396A a été utilisé pour les analyses faites au chromatographe HP 5890. Les échantillons standards (de la compagnie *Sigma*) utilisés pour les tests sont indiqués ci-dessous :

- arachidate de méthyle, 99%
- palmitate de méthyle, 99%
- myristate de méthyle, 99%
- stéarate de méthyle, 99%
- caprate de méthyle, 99%
- palmitoléate de méthyle, 99%
- linoléate de méthyle, 99%
- oléate de méthyle, 99%
- margarate de méthyle, 99% (utilisé comme standard interne)
- linolénate de méthyle, 99%

N.B.: Des standards sous forme d'esters éthyliques ont été également utilisés.

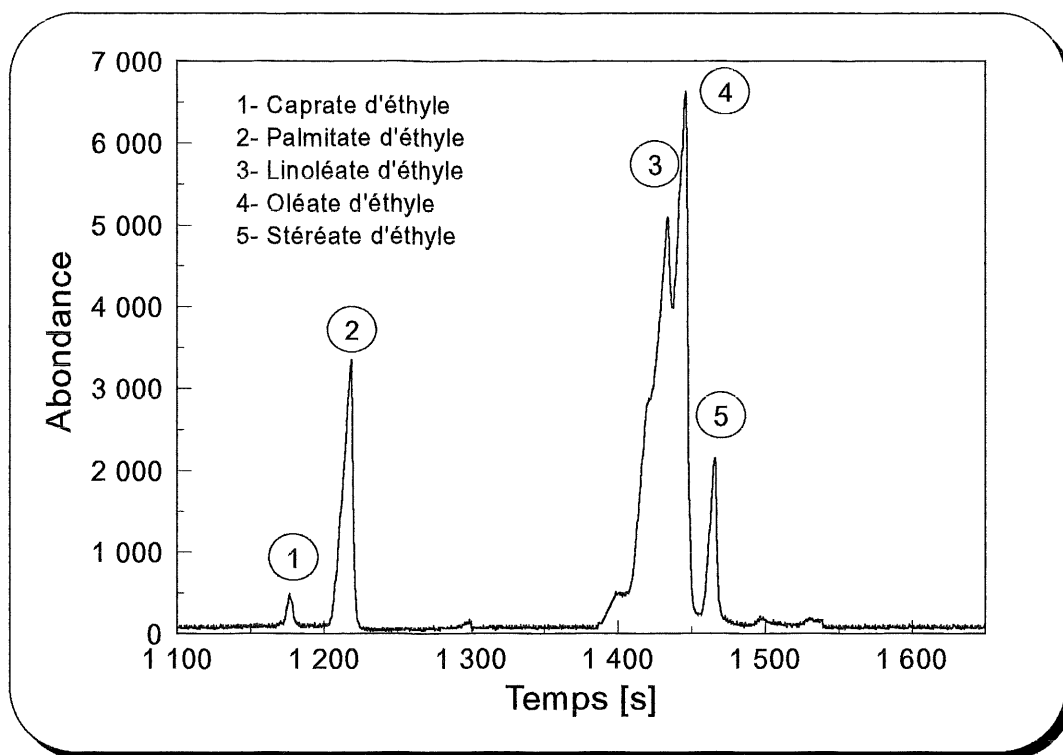


**Figure 4.10 : Conditions du chromatographe**

#### 4.6.2.2 Détermination qualitative

L'échantillon est introduit dans le chromatographe par une seringue qui passe au travers d'un septum dans la colonne : les divers constituants individuels de l'échantillon se séparent alors. Les constituants élués sont décelés à l'aide du détecteur à ionisation de flamme et le chromatogramme est enregistré à l'aide d'un intégrateur (un ordinateur à intégration utilisant le programme "Peak Simple Chromatography Data" pour le chromatographe avec la colonne OV-101).

Les standards et les mélanges de standards sont injectés, en déterminant à chaque fois le temps de rétention du produit. La figure 4.11 montre un chromatogramme d'un échantillon d'esters éthyliques d'huile de pourghère sur lequel les pics des divers composés sont indiqués. Le mode d'intégration programmée est de type "vallée-vallée". Ce modèle est choisi parce qu'il répond mieux aux types de pics présents (pour les pics 3 et 4 par exemple).



**Figure 4. 11 : Chromatogramme d'un échantillon d'esters éthyliques d'huile de pourghère [95% de conversion]**

#### 4.6.2.3 Détermination quantitative

La quantification a été faite par l'utilisation de standards (étalons) internes : le margarate de méthyle ou d'éthyle (ester de méthyle ou d'éthyle d'acide heptadécanoïque) selon les cas. Ce composé ayant une nature physique et chimique proche de la majorité des constituants à analyser, il est bien indiqué pour servir dans le cas ci-présent. Il est introduit dans les solutions de calibrage et de dosage. Dans la phase de calibrage, le facteur de réponse relatif à chaque composé est calculé par rapport à l'étalon interne.

$$K_{ile} = \frac{m_i x A_e}{m_e x A_i} \quad [4.4]$$

$m_i$  = masse de composant pur contenu dans la solution de calibrage,

$m_e$  = masse d'étalon interne contenue dans la solution de calibrage,

$A_i$  et  $A_e$  = Aires du composant et de l'étalon interne respectivement

Ces facteurs seront ensuite appliqués aux dosages pour calculer les teneurs de chaque composant.

$$X_i = 100 \times \frac{A'_i}{A'_e} \times \frac{m'_e}{m'_i} \times K_{i/e} \quad [4.5]$$

$m'_i$  = masse de l'échantillon

$m'_e$  = masse d'étalon interne contenue dans la solution de calibrage

$A_i$  et  $A_e$  sont les aires respectives du composé et de l'étalon

$X_i$  = teneur du composant  $i$

Les tableaux 4.7 et 4.8 montrent la composition en esters méthyliques et éthyliques d'acides gras de l'huile de pourghère pour divers échantillons. Les résultats montrent que certains composés mineurs tels que le caprate, l'arachidate et le palmitoléate de méthyle ou d'éthyle ne sont présents qu'en traces. Les composés majoritaires sont constitués essentiellement d'esters d'acide oléique (47.4-50.5%), linoléique (20.3-28.2%) et palmitique (16-19.8%).

**Tableau 4.7 : Composition en esters d'acides gras des esters méthyliques d'huile de pourghère**

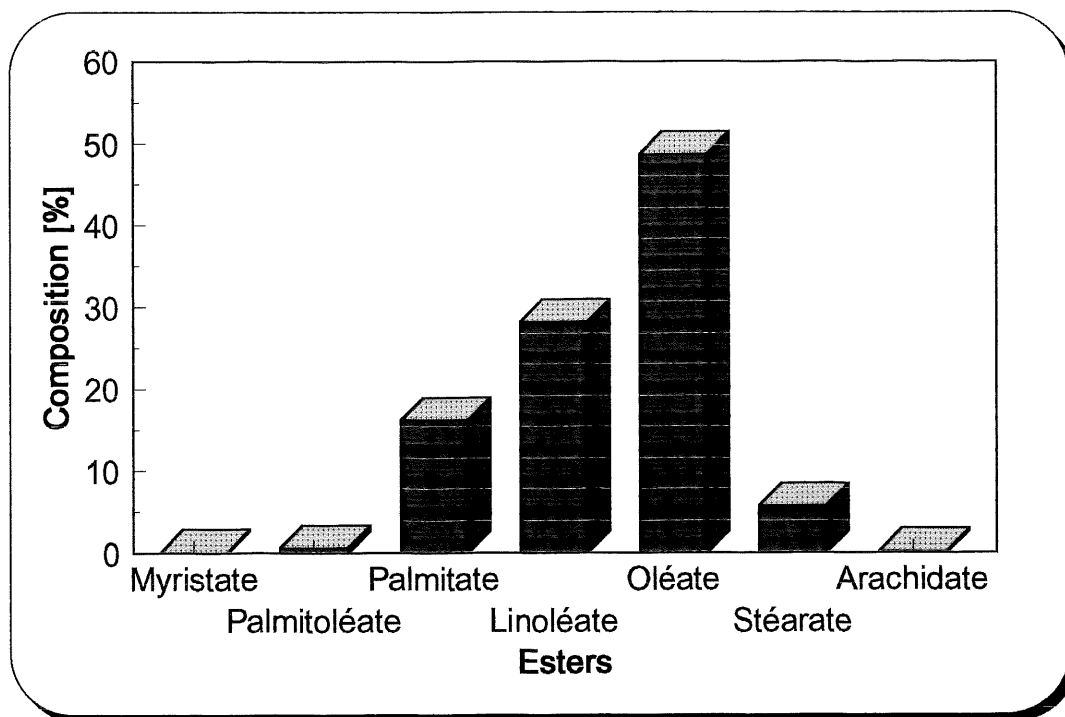
Acides gras	Esters méthyliques d'huile de pourghère			
	Nombre de carbones : Nombre de double liaisons	Composition d'échantillons d'E.M.P. [%]		
		1	3	5
<u>Saturés</u>				
Caprate	10:0	0.5	traces	traces
Myristate	14:0	traces	3.0	4.3
Palmitate	16:0	19.8	16.0	17.1
Stéarate	18:0	7.0	6.7	5.8
Arachidate	20:0	traces	0.1	0.3
<u>Insaturés</u>				
Palmitoléate	16:1	0.9	0.8	traces
Oléate	18:1	47.4	50.5	48.7
Linoléate	18:2	27.6	21.4	20.3
Taux de conversion [%]		89.1	95	92.4

**Tableau 4.8 : Composition en esters d'acides gras des esters éthyliques d'huile de pourghère**

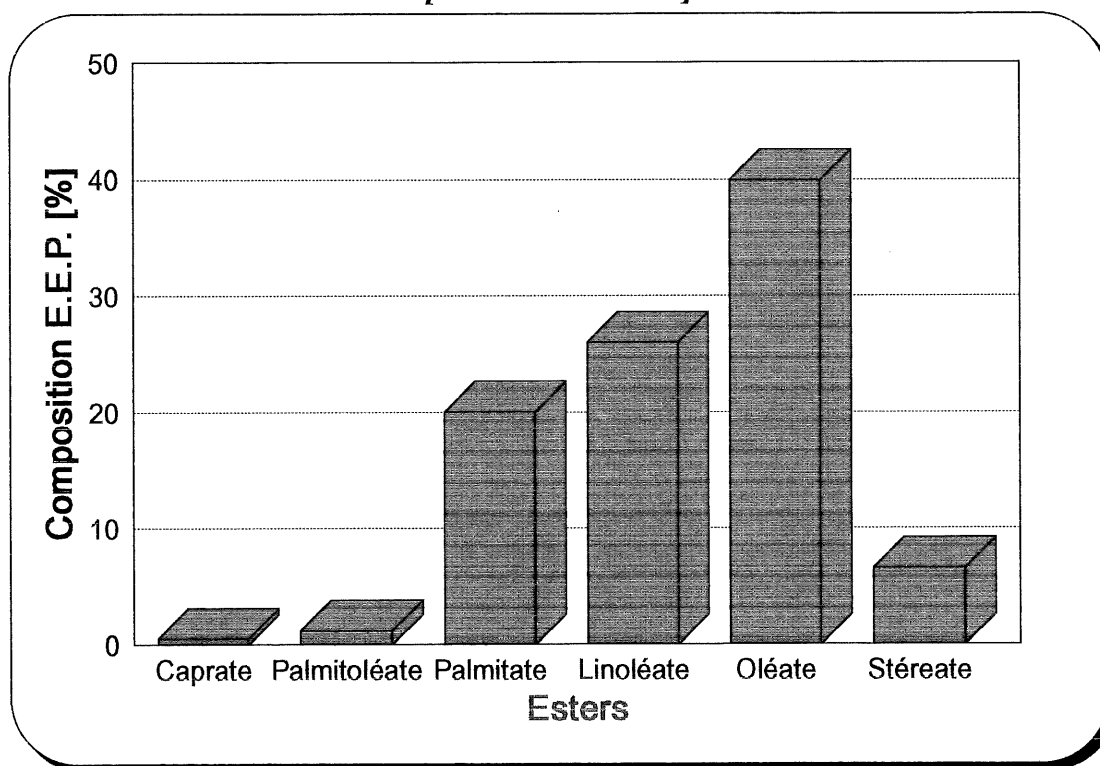
Acides gras	Esters éthyliques d'huile de pourghère			
	Nombre de carbones : Nombre de double liaisons	Composition d'échantillons d'E.E.P. [%]		
		2	4	6
<u>Saturés</u>				
Caprate	10:0	traces	traces	0.1
Myristate	14:0	0.1	1.1	0.8
Palmitate	16:0	16.2	18.3	17.8
Stéarate	18:0	5.7	4.9	5.2
Arachidate	20:0	0.2	0.1	traces
<u>Insaturés</u>				
Palmitoléate	16:1	0.6	0.5	traces
Oléate	18:1	48.7	50.1	49.0
Linoléate	18:2	28.2	24.8	23.9
Taux de conversion [%]		91.9	94.2	93.8

Les esters quantifiés et dont les résultats figurent dans les tableaux 4.7 et 4.8 proviennent de réactions de transestérification diverses avec des taux de conversion de 89-95%. Cependant, les pourcentages d'acides gras obtenus (d'une réaction à une autre) restent approximativement proches surtout pour les composés majoritaires contenus dans l'huile de pourghère : les acides oléique et linoléique.

Lors d'une bonne conversion (95% et plus), l'oléate de méthyle obtenu représente de 49 à 50.5% de la composition totale du mélange des esters (figure 4.12 ). Cet échantillon est obtenu lors d'une réaction de transestérification à une température de 70°C. Quant à la figure 4.13 , elle illustre le pourcentage de conversion d'un échantillon d'huile de pourghère transestérifiée à la température ambiante (30 °C) en utilisant un excès d'alcool de 100% et 1.6% de KOH (sur la masse de l'huile utilisée), la conversion étant de 87%. La conversion de l'acide oléique (composant majeur) contenu dans le mélange n'a guère dépassé 42%, alors qu'il est 50.5% pour l'échantillon de la figure 4.12. Aussi, l'arachidate et le myristate d'éthyle n'apparaissent pas sur le chromatogramme car ils sont en quantité négligeable (traces).



***Figure 4.12 : Composition d'un échantillon d' E.E.P.  
[95% de conversion]***



***Figure 4.13 : Composition d'un échantillon d' E.E.P.  
[87% de conversion]***

### Conclusion

Une bonne conversion (jusqu'à 96%) en esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère est observée pour des conditions optimales déterminées pour chaque type d'huile. La quantification des esters a pu montrer que les acides gras de 1% et moins (dans la composition totale de l'huile de pourghère) peuvent selon les conditions de réaction être bien transestérifiés, sauf que leur présence ne joue pas beaucoup sur le pourcentage de conversion obtenu.

## **4.7. Tests de performance d'un moteur à injection directe**

### 4.7.1. Objectifs

La firme allemande "Hatz" a décidé d'arrêter la fabrication des moteurs E88/E89 à injection indirecte en 1994. Ces moteurs, très connus en milieu paysan malien sont d'une part robustes et d'autre part sont dans leur genre les seuls possédant sur place une représentation efficace assurant la vente et le service à la clientèle. Cette situation a mis en déroute tous les projets d'une partie du milieu paysan malien qui commençaient à s'habituer à l'utilisation d'huile végétale brute (extraite sur place) dans ces moteurs. Puisque les nouveaux moteurs à injection directe plus rapides (Supra, série 1 D., devant remplacer la série E88/89) pouvaient consommer des dérivés d'huile de pourghère (esters), la solution était de transformer l'huile brute en esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère.

Après l'obtention des esters, les tests énergétiques ont été menés sur un moteur Hatz "Supra" monocylindre à injection directe de puissance théorique 8 CV, afin de comparer les esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère avec le carburant diesel ordinaire. Le gazole fut d'abord utilisé comme carburant et toutes les caractéristiques de vitesse du moteur ont été déterminées. Des tests identiques ont été repris pour les esters méthyliques, éthyliques ainsi que pour un mélange 50/50 de gazole et d'esters éthyliques d'huile de pourghère. Les courbes des caractéristiques de vitesse relevées permettront de comparer pendant les test de performance le gazole aux autres carburants de remplacement.

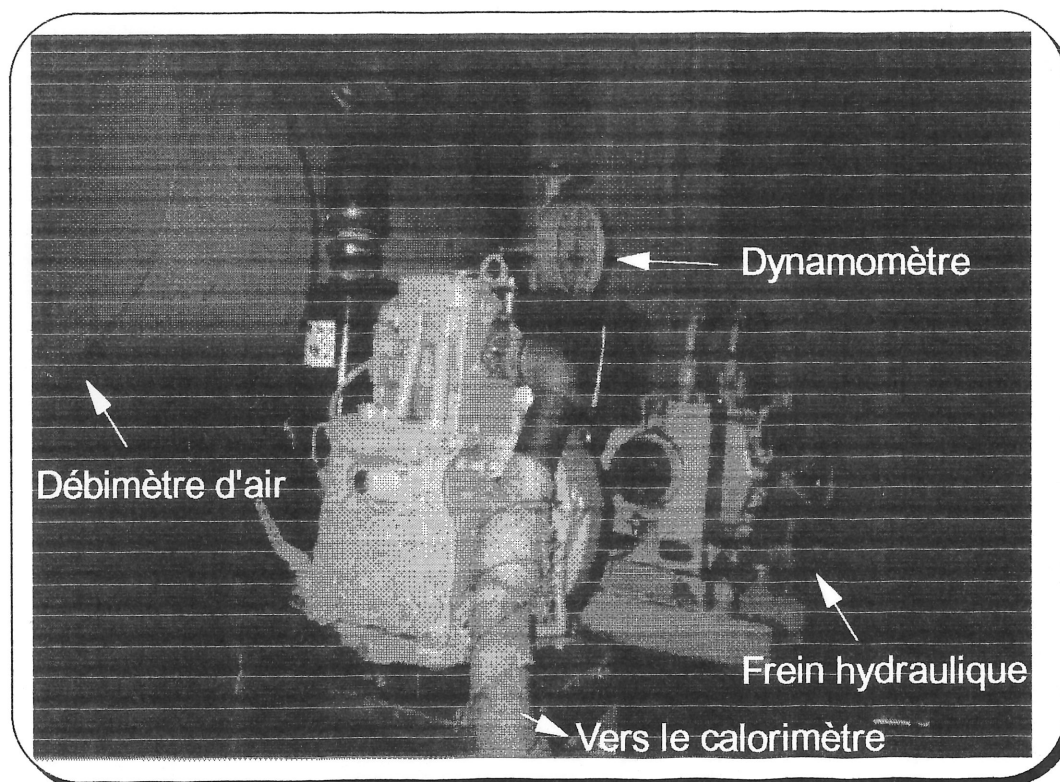
### 4.7.2 Essais du moteur sur le banc d'essai

Le moteur (dont les caractéristiques techniques sont données dans le tableau 4.9) a été accouplé sur un dynamomètre hydraulique de type "Froude" monté sur le banc d'essai. Le banc est

équipé de façon à pouvoir relever toutes les caractéristiques pouvant servir au calcul des divers paramètres de comparaison lors d'un test de performance ou d'endurance. Une fois que le moteur est chargé, à une vitesse donnée, le couple moteur est relevé et permet de calculer la puissance du moteur à la vitesse donnée par le tachymètre électronique.

***Tableau 4.9: Spécifications du moteur***

Description	Spécifications
Fabricant	Hatz
Modèle	Monocylindre, 4 temps, refroidissement par air
Type	Supra 1 D 41 S
Cylindrée	413 cm <sup>3</sup>
Système de combustion	Injection directe
Taux de compression	18
Puissance maximale	5.5 kW
Couple maximal	21 Nm



***Figure 4.14: Moteur Supra 1D 41S monté sur le banc d'essai***



Le réservoir de carburant alimente un second réservoir auxiliaire calibré, situé entre le réservoir principal et le filtre à carburant du moteur. Ce réservoir permet d'obtenir la consommation de carburant pendant le temps indiqué par le chronomètre électronique.

La pression barométrique et la température de l'air d'admission sont prises à partir de l'orifice calibré du débitmètre d'air alimentant le moteur. Des thermocouples permettent de relever la température des gaz d'échappement à la sortie du collecteur, à l'entrée et à la sortie du calorimètre (relié au collecteur à l'aide d'un tuyau flexible de 1.20 m de longueur). D'autres thermocouples permettent de déterminer la température de l'air de refroidissement (soufflé autour du moteur à partir des ailettes du volant), à l'entrée du volant et à la sortie des ailettes de la culasse.

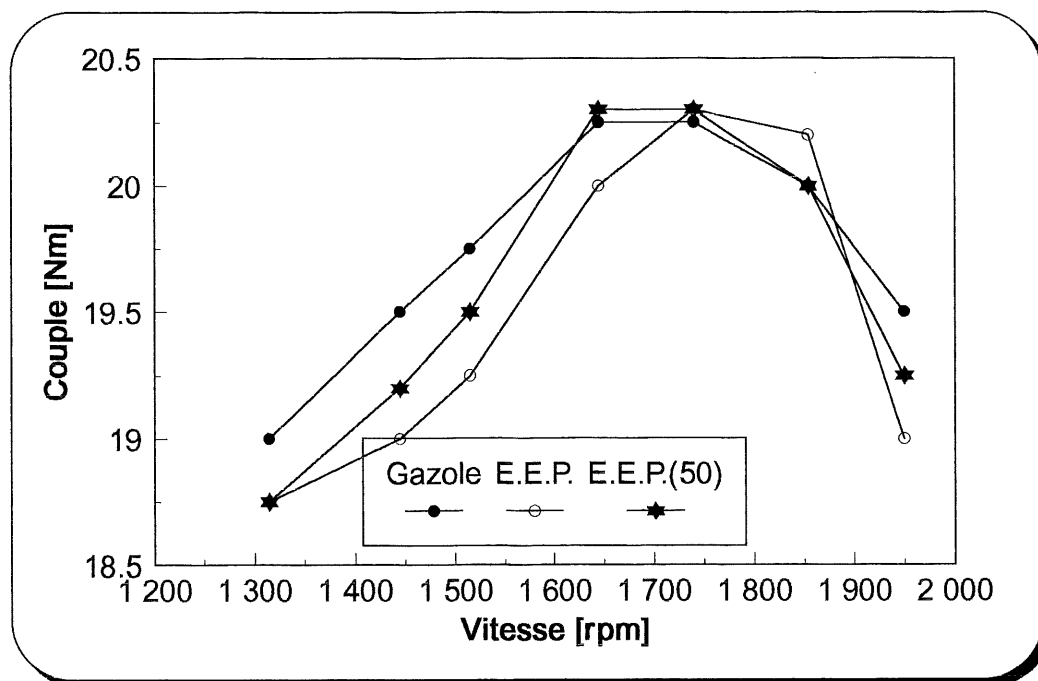
#### 4.7.3 Caractéristiques de vitesse du moteur

Une série de courbes de puissance et de consommation spécifique a été tracée et interprétée pour comprendre le comportement de nos carburants (gazole, esters d'huile végétale et mélange 50/50 de gazole et d'esters éthyliques). Ci-dessous, les figures 4.15, 4.16 et 4.17 indiquent les courbes de couple, de puissance et de consommation spécifique du moteur lorsqu'il est utilisé en pleine charge avec les divers carburants.

Pour chaque carburant, le moteur est mis en marche en le laissant tourner à vide pendant 30 minutes avant d'appliquer la charge. Cette charge est le résultat du freinage hydraulique appliqué au moteur par le pompage de l'eau du bac d'alimentation. Le couple moteur, ainsi que tous les autres paramètres permettant de calculer les caractéristiques de vitesse du moteur sont alors relevés.

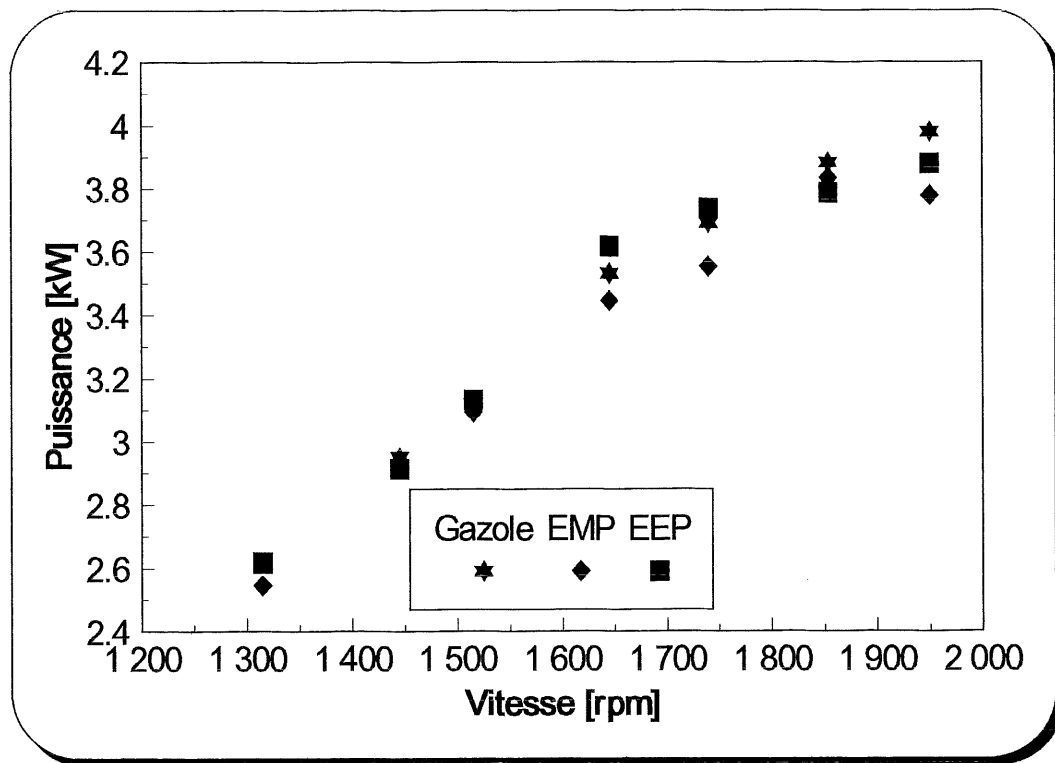
Le couple maximum observé est de 20.2 à 20.3 Nm (figure 4.15) pour des vitesses allant de 1700-1800 rpm, selon le carburant utilisé. À partir de 2050 rpm (non observable sur les courbes), une brusque chute du couple est observé surtout lors de l'utilisation des esters éthyliques d'huile de pourghère. Cependant pour le mélange 50/50 d'esters éthyliques et de gazole (E.E.P. (50)), ce phénomène n'est pas observé car le mélange esters-gazole a des caractéristiques proches de celles du gazole.

La puissance de sortie reste faible aux bas régimes, mais croît avec la vitesse jusqu'aux environs de 1950 rpm. Après cette vitesse, elle a tendance à baisser, abaissement qui s'accroît lorsque les esters méthyliques sont utilisés (figure 4.16). La vitesse optimale d'utilisation du moteur est donc de 1940-1980 rpm quelque soit le carburant utilisé. À cette vitesse, en plus d'avoir le maximum de puissance, la consommation spécifique la plus basse est également obtenue sauf pour le gazole (figure 4.17). En effet, la plus basse consommation ( $<240$  g/kWh) obtenue pour le gazole correspond à la vitesse de 1500 rpm qui n'est pas celle où son utilisation est efficace.

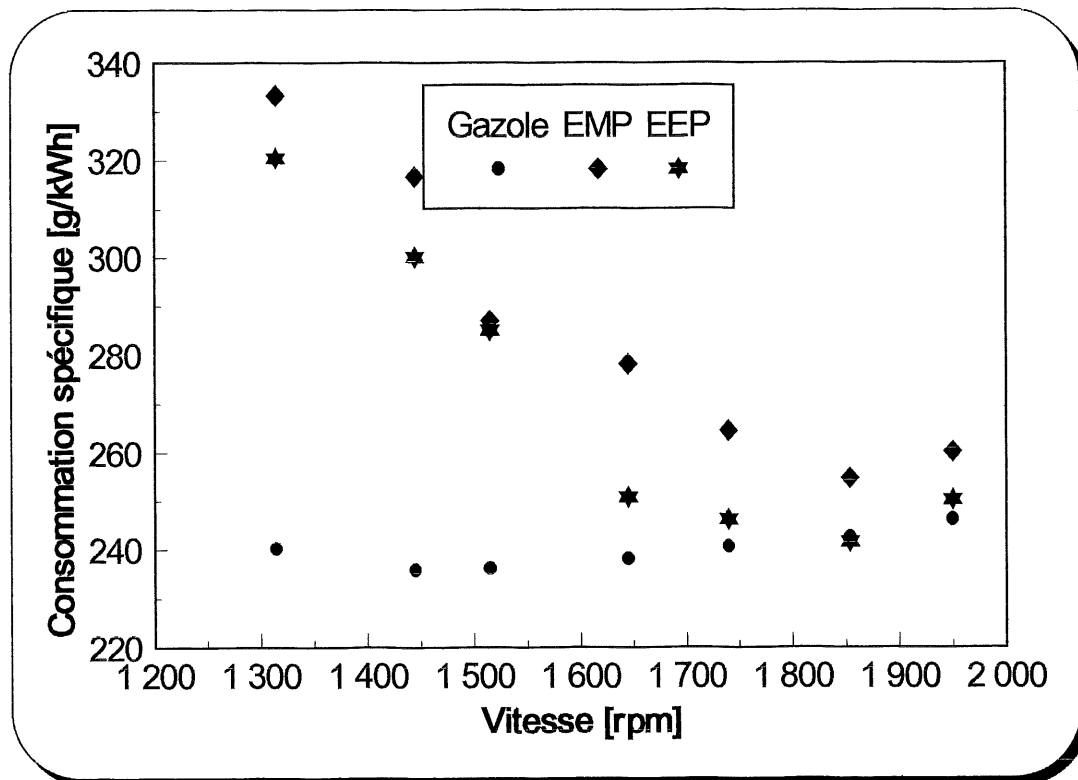


**Figure 4.15 :** *Courbes de couple [Plaine charge]*

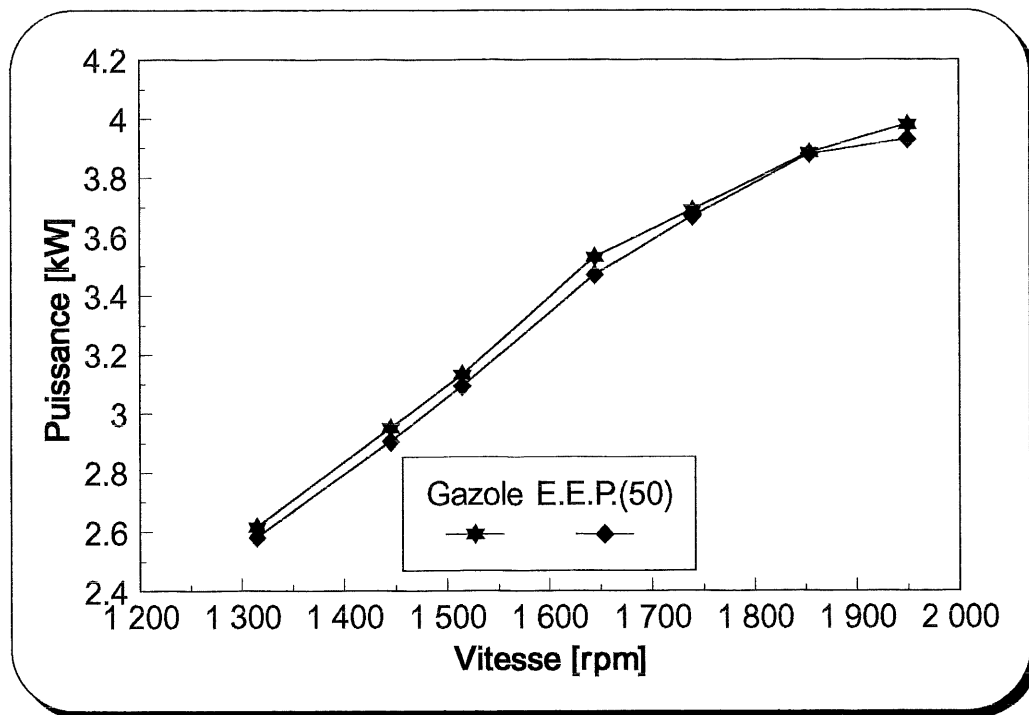
D'autres essais ont été effectués avec un mélange E.E.P. (50), mélange qui donne des caractéristiques de vitesse se rapprochant beaucoup de celles obtenues lors de l'utilisation du gazole. La figure 4.18 montre les puissances obtenues lors d'une comparaison des carburants diesel et E.E.P.(50), la différence des puissances à 1854 rpm est de seulement 1.3%. En plus les effets de ratées observés lors du fonctionnement du moteur aux esters sont atténués. Ce qui signifie qu'avec les mélanges esters-gazole, le remplissage du cylindre du moteur est excellent comme avec le gazole.



**Figure 4.16 : Courbes de puissance [Pleine charge]**



**Figure 4.17 : Courbes de consommation spécifique [pleine charge]**



***Figure 4.18 : Courbes de puissance [pleine charge]***

***Gazole-E.E.P.(50)***

### Conclusion

Les courbes de vitesse trouvées montrent en général qu'il n'y pas de différence significative entre les diverses caractéristiques de vitesse lorsque le gazole est remplacé par des esters ou par un mélange esters-gazole. Dans ces conditions, à défaut d'utiliser seulement les esters comme carburant (coût supérieur au gazole en général), leur mélange avec le gazole peut diminuer le coût énergétique. L'augmentation de la consommation spécifique lorsque les esters sont utilisés comme carburant est due à la différence de pouvoir calorifique entre le gazole et les esters utilisés. À puissance égale, la compensation est faite sur le volume du carburant consommé.

## V. ÉTUDE ÉCONOMIQUE

Ce calcul économique sera fait sur la base des données du *projet Pourghère* qui fait des évaluations fréquentes de l'état de la situation du pourghère au Mali. L'exploitation de la plante pourghère, par sa vulgarisation est devenue depuis quelques années une activité lucrative pour certaines populations rurales au sud du Mali. Une analyse d'un point de vue micro et macroéconomique sera faite pour évaluer l'apport de la plantation du pourghère.

### 5.1. Analyse microéconomique

Une étude de rentabilité de la plante pourghère révèle que l'huile de pourghère peut être produite à moindre coût en milieu rural et concurrencer ainsi le carburant diesel. Un des objectifs du projet Pourghère est d'arriver à vulgariser la plante pour que l'approvisionnement énergétique en milieu rural soit satisfaisant, du moins pour les zones où la plante est présente.

En effet, en dehors même du coût du gazole dont le prix augmente de 50 à 80% de la pompe aux zones rurales éloignées, le problème le plus brûlant est justement la disponibilité du carburant. C'est pourquoi la production locale d'un carburant de substitution à partir de la biomasse est devenue incontournable pour remédier à ce problème. La vulgarisation de cette plante par le Programme Spécial Énergie (division du machinisme agricole au génie rural), plus tard par le Centre National de l'Énergie Solaire et des Énergies Renouvelables (C.N.É.SOL.E.R.) et récemment par le projet Pourghère a permis d'étendre la plantation des haies de pourghère sur d'autres zones et donc de disposer de plus de graines permettant de produire de grandes quantités d'huile.

Ainsi, partant des frais d'investissement dans les graines (achat, transport et autres), ainsi que des frais d'amortissement des installations (moteur, presse), des frais de main d'oeuvre et d'entretien, le prix de revient du litre d'huile de pourghère est de 200 FCFA (francs CFA) soit 0.56 \$ can. Ce coût représente 40-65% du prix du gazole de la pompe aux zones éloignées des grands axes routiers (tableau 5.1). Il est à noter également que cette analyse ne tient compte ni des effets écologiques de la plante (inquantifiables), ni de la valeur marchande du tourteau de pourghère (le résidu de pressage) utilisable comme engrais organique.

***Tableau 5.1 : Coûts comparatifs du gazole en ville et en milieu rural***

<b>Carburant</b>	<b>Gazole (hors taxes)</b>	<b>Gazole (+taxes en villes)</b>	<b>Gazole (milieu rural)</b>	<b>Gazole (zones très éloignées)</b>	<b>Huile brute de pourghère</b>
Coût [FCFA]/litre	200	310	400	500	200
Coût [\$ can]/litre	0.56	86	1.15	1.43	0.56

## **5.2. Analyse macroéconomique**

L'unique zone C.M.D.T. (Compagnie Malienne du Développement des Textiles) au sud du pays, où existent d'immenses exploitations de coton, sécurisées par des haies de pourghère peut permettre la production d'une bonne partie du carburant diesel consommé au Mali. En effet, dans cette zone de 93 000 exploitations couvrant une superficie de 700 000 hectares (2.2 ha en moyenne par exploitation), 100 000 km de haies peuvent être plantés. Ces haies peuvent produire plus de 100 000 tonnes de graines par an, soient 31 millions de litres/an (avec un rendement d'extraction de 28%). Cette quantité d'huile, sans compter la production des autres régions où la plante est présente, couvre les 40% de la consommation annuelle de carburant diesel au Mali.

La production et l'utilisation de l'huile de pourghère représente donc un énorme potentiel économique pour un pays qui dépense des sommes énormes (en devises) pour les importations de carburant. Ces sommes peuvent donc être économisées tout en encourageant la production d'énergie localement. Ce qui permet aux populations rurales de conserver leur maigres revenus à d'autres fins utiles sans pour autant manquer de source d'énergie.

## **5.3. Coût de production des esters**

Pour des mesures économiques et de sécurité, la production des esters doit être centralisée et être le plus près possible d'un centre d'extraction de l'huile de pourghère. Les paramètres utilisés lors de la production d'esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère dans un réacteur de 10 litres seront extrapolés à l'échelle d'un grand réacteur pouvant contenir 109 litres d'huile (soient 100 kg). Un fût de 200 litres peut être utilisé à cette fin mais devra être changé fréquemment, si

l'intérieur n'est pas protégé par une matière anti-corrosive évitant ainsi son attaque par les réactifs utilisés.

À partir des données du tableau 5.2 ci-dessous, le coût de production des esters méthyliques et éthyliques peut être évalué. Cependant, le méthanol n'étant pas produit localement, l'analyse concernera seulement la production des esters éthyliques d'huile de pourghère. Aussi, tous les produits chimiques de grande qualité (grade ACS et autres) seront abandonnés en faveur des produits disponibles sur le marché local. Ceci permet à la fois d'éviter les manques de disponibilité, mais aussi de produire des esters à moindre coût.

Ainsi, à partir d'essais de réaction de transestérification sur des échantillons de 100 g d'huile de pourghère, avec de l'éthanol 95-97%, en utilisant de la potasse caustique (hydroxyde de potassium du marché local) comme catalyseur, il a été possible de déterminer le pourcentage de catalyseur pouvant conduire à une réaction de transestérification adéquate. Aussi, un acide citrique de qualité inférieure (du marché local) peut servir à la neutralisation du mélange réactionnel.

**Tableau 5.2 : Coût de production des esters éthyliques**

Produits	Huile brute de pourghère	Alcool	Catalyseur	Neutraliseur
		Éthanol 95-97%	Potasse	Acide citrique
Quantité [kg]	100	22	1.8	0.9
Prix [FCFA/kg]	218	759.5	1 200	3 000
Prix total [FCFA]	21 800	16 710	2 160	2 700
[\$ can]	60.6	46.4	6.0	7.5
Le coût global pour produire 109 litres d'esters éthyliques est égal à 43 370 FCFA, soient 121 \$ can, d'où 1litre d'E.E.P. = 398 FCFA (1.11 \$ can)				

Le rendement de production des esters ayant pu atteindre 96% par rapport à la masse d'huile de départ, 109 litres d'esters peuvent être produits à partir de 100 kg d'huile brute de pourghère. D'autre part, la séparation des phases nécessitant une neutralisation avec un acide, le prix de revient des esters éthyliques sera calculé en incluant le coût du neutraliseur (acide citrique).

Cependant, il est à noter que le calcul du prix de revient des esters ne tient pas compte de la récupération du sous-produit de la transestérification, la glycérine, un produit très demandé dans l'industrie du cuir. Une autre façon de récupérer cette glycérine, serait d'envoyer directement le mélange glycérine-eau dans la production semi-industrielle des savons (diverses qualités) et des cosmétiques.

Aussi, l'achat de quantités importantes d'éthanol (à partir du fût c'est à dire 200 litres) fait baisser le prix du litre de 600 à 500 FCFA (soit de 1.67 à 1.39 \$ can). Cette baisse du coût de l'éthanol, ajoutée à la récupération (par l'industrie du savon et des cosmétiques) de la phase aqueuse de glycérine vont diminuer effectivement le prix de revient des esters éthyliques produits selon les données du tableau 5.2.

### Conclusion

Du point de vue technique, le rendement de 96% que donne la conversion de l'huile de pourghère en esters suffit pour donner une certaine confiance quant à la possibilité de production et d'utilisation des esters dans les moteurs diesels. Le prix de revient des esters éthyliques (1.11 \$ can) est supérieur au prix d'achat du gazole à la pompe. Mais ces prix sont presque identiques en zones rurales. Pour les zones très éloignées, les esters coûtent moins chers que le gazole. Il convient cependant de lancer la récupération et la vente de la glycérine résiduaire (même non purifiée) lors de la production des esters. Cette glycérine résiduaire peut entrer dans la production semi-industrielle des savons (de diverses qualités) et des cosmétiques et faire baisser ainsi le coût de revient du litre d'esters.



## VI. PERSPECTIVES

La recherche sur les huiles végétales, l'huile de pourghère en particulier bien que datant de quelques décennies déjà, n'a jusqu'ici pas atteint un niveau de vulgarisation escompté quant à son utilisation dans les moteurs diesels ordinaires. Cependant, le système pourghère, exploité efficacement à certes de l'avenir, mais il va falloir accélérer la recherche pour arriver à rendre aussi concurrentiel que possible le carburant végétal domestique. C'est pourquoi des moyens simples et applicables en milieu rural doivent être trouvés pour rentabiliser la production d'esters d'huile de pourghère.

D'autre part, pour arriver à une exploitation rationnelle du système pourghère par rapport à l'utilisation de l'huile comme carburant dans les moteurs diesels à injection directe, la production "*centralisée*" est la meilleure façon de bénéficier de toutes les options d'économie réalisables à moindre coût. C'est pourquoi, des centres (ciblés) de production d'huile végétale doivent apparaître en zones rurales. Certains de ces centres peuvent servir de lieu de production d'esters éthyliques d'huile de pourghère.

D'abord, la récupération des esters de phorbol (des composés qui peuvent lutter contre les ravages de certains mollusques et insectes), sans perdre l'alcool résiduaire n'est possible que dans un endroit où l'alcool est récupérable. Puis, un certain contrôle sur la qualité des esters obtenus ainsi que du glycérol résiduel ne peut également être fait que par des manipulateurs ayant une certaine expérience. Il est noter que les esters qui ont été produits en laboratoire n'ont subi qu'un contrôle de séparation (qualitativement) et leur quantification en chromatographie en phase gazeuse ne montre que les composés que l'huile de pourghère peut contenir. Or, même s'il est supposé que le rendement en esters a pu atteindre 96%, cela ne veut point dire que ces esters ne contiennent pas des mono et diglycérides. Ces composés (s'ils sont présents dans les esters) sont très nuisibles aux moteurs et peuvent provoquer des usures prématurées importantes sur plusieurs organes de ces derniers. À défaut d'un système de contrôle continu lors de la production des esters, il est urgent de trouver un système permettant de vérifier la composition des esters obtenus.

## CONCLUSION

La plante pourghère, bien exploitée est une source de revenu importante dont peut profiter les divers exploitants au Mali. Du tourteau (engrais organique) à l'huile (une source de matière première pour les savonneries, ou un combustible diesel à l'état brut dans les moteurs à injection indirecte), tout le système pourghère (voir annexe 4 ) possède son domaine d'utilisation et pas des moindres.

Les graines décortiquées de pourghère donnent un rendement d'extraction au soxhlet de 37% en huile. Dans ce cas, les graines sont grillées pour enlever les traces d'humidité avant l'extraction, mais en évitant de faire évaporer les constituants volatils. À la presse à vis, le rendement du pressage des graines entières est de 28-30% ; 22-25% d'huile pure peuvent être récupérés après la phase de décantation qui se fait soit par filtration soit par gravité.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de pourghère déterminées montrent que la molécule d'huile brute, avec sa masse de 866 kg/kmole est presque 4 fois plus lourde que celle d'un gazole normal. Aux basses températures (autour de 0°C), sa viscosité et sa densité élevées ne permettent pas son utilisation comme carburant de remplacement dans les moteurs diesels. Cependant aux températures ambiantes tropicales, son utilisation est possible dans les moteurs diesels à injection indirecte.

L'huile brute de pourghère, de part ses caractéristiques physico-chimiques peut également, sous des conditions expérimentales bien définies de transestérification être transformée en esters méthyliques et éthyliques d'huile de pourghère, carburants de remplacement dans les moteurs diesels à injection directe. De bons taux de conversion (98.8% sur la masse d'huile pour les esters méthyliques et 96.4% pour les esters éthyliques) ont été obtenus en partant des conditions de réactions déterminées : esters méthyliques, ratio molaire de 9:1 et 1.5-1.6% d'hydroxyde de sodium (par rapport à la masse d'huile) ; esters éthyliques, ratio molaire de 6:1 et 1.6-1.8% d'hydroxyde de potassium (par rapport à la masse d'huile). Pour la production d'esters à l'échelle pilote, 2% de potasse caustique (du marché local) et 87.5-100% d'excès d'éthanol 95 ou 97 sont nécessaires pour obtenir des taux de conversion de 82-94%.

L'emploi de ces esters lors des essais de performance des moteurs diesels à injection directe (Hatz Supra 1D) est très satisfaisant. Au banc d'essai, ces esters se sont bien comportés et aucun problème majeur n'a été noté. Cependant, il faudrait que des essais d'endurance soient effectués durant quelques mois sur le terrain pour contrôler la qualité des carburants par rapport aux moteurs à tester. Une légère baisse de puissance est cependant constatée (1.3-6%) par rapport à la puissance du moteur lorsqu'il fonctionne au gazole. À puissance égale, la consommation spécifique effective augmente légèrement, ce qui est dû à la différence des pouvoirs calorifiques des divers carburants.

Le prix du carburant "esters" peut diminuer en partant d'une évaluation du système "Pourghère". C'est à dire que des économies doivent être faites depuis la cueillette des graines en passant par le pressage (récupération et vente du tourteau). Un grand service est ainsi rendu à notre environnement si les engrais chimiques sont remplacés en partie par les engrais organiques issus de la biomasse.

## Annexe 1

### 1. Densité et viscosité

#### 1.1. Densité

Pour cette étude, un densimètre électronique a été utilisé. Les valeurs de la densité en fonction de la température sont directement lues sur l'écran du densimètre. Le tableau 1 illustre les constantes de calibration de ce densimètre.

***Tableau 1 : Constantes de calibration du densimètre électronique***

Température [°C]	Constantes	
	A	B
20	18.3569	23.6277
25	18.3482	23.6136
40	18.3175	23.57
60	18.29	23.52

Le densimètre électronique est branché directement (entrée-sortie) sur le thermostat chauffant un bain d'eau. Le liquide à tester (huile végétale de tournesol, de pourghère, esters méthyliques d'huile de pourghère, gazole...) est injecté à l'aide d'une seringue dans l'entrée du tube capillaire du densimètre, tube qui lui même est à l'intérieur d'un autre tube dans lequel circule de l'eau à la température du bain.

En plus de son bouton d'allumage, le densimètre est équipé de deux autres boutons de contrôle ; l'un allumant une ampoule interne permettant de vérifier que le liquide à tester ne contienne pas de bulles d'air, le second faisant marcher une pompe pour souffler de l'air dans le capillaire afin de le nettoyer après chaque expérience. Ceci assure que la densité déterminée à chaque expérience est celle du liquide injecté, qui en aucun cas ne devra se mélanger avec un autre afin d'avoir une mesure exacte.

## **1.2. Viscosité**

Le viscosimètre Cannon Fenske (n°200) utilisé (figure a1.1) est du type "Oswald" modifié et est utilisé en général pour les déterminations des viscosités cinématiques des liquides newtoniens transparents. Elle est déterminée à partir de la mesure du temps nécessaire pour qu'un volume fixe (échantillon) de liquide passe à travers un tube capillaire d'un viscosimètre calibré en verre à pression constante d'une colonne de liquide exactement reproductible à une température contrôlable. La viscosité cinématique  $\nu$  est le résultat de la division de la viscosité dynamique (ou absolue)  $\mu$  par la densité  $\rho$  déterminées à la même température et avec des unités concordantes.  $\nu$  est exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$  dans le système cgs, unité appelée stoke.

Pour des raisons de commodité un sous-multiple du stoke, le centistoke [cst] est utilisé pour désigner la viscosité cinématique obtenue. Quant à la viscosité dynamique, elle sera exprimée (dans le système cgs) en  $\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ , unité appelée le poise. Pour les mêmes raisons de commodité, en pratique, un sous multiple du poise, le centipoise [cp] sera utilisé pour l'exprimer.

**a) Autres matériels :** Il est constitué de :

- bain d'eau avec thermostat,
- thermomètre (de 0-60°C),
- chronomètre,
- bouchon en plastique et support du viscosimètre,
- poire en plastique,
- densimètre électronique.

**b) Réactifs :** Ils se composent de :

- saccharose 65 ou 60%,
- huiles de tournesol et de pourghère,
- mélange chromé,
- solvants de nettoyage.

**c) Mode opératoire**

- 1) Nettoyer l'instrument avec un mélange chromé pour éliminer tous les matériaux organiques, bien rincer avec de l'eau distillée et ensuite avec de l'acétone pur, puis sécher à l'étuve à une température ne dépassant pas 50°C, ou bien utiliser un courant d'air sec.

- 2) Introduire l'échantillon dans le viscosimètre en le plaçant dans la position inverse et aspirer avec une poire en plastique pour que l'échantillon monte jusqu'au trait E. remettre ensuite le viscosimètre dans sa position normale, nettoyer le bout A ; positionner le viscosimètre sur son support et l'introduire dans le bain de température constante.
- 3) Laisser le viscosimètre pendant 5 mn environ pour qu'il prenne la température du bain.
- 4) Souffler de l'air par le tube J pour introduire l'échantillon dans la bulbe D jusqu'à une certaine distance du trait C.
- 5) Mesurer en secondes (avec une précision de 0.1 s) le temps nécessaire pour faire passer le ménisque entre les traits C et E.
- 6) Faire deux autres déterminations et prendre la valeur moyenne des temps t trouvés. Les résultats ne doivent pas varier de plus de 0.35 % de la valeur moyenne (0.7 s pour une valeur de 200 s).

La viscosité dynamique est calculée selon l'équation  $\mu = K \cdot \rho \cdot t$ , où :

$\mu$  = viscosité dynamique en cp,

K = constante du viscosimètre,

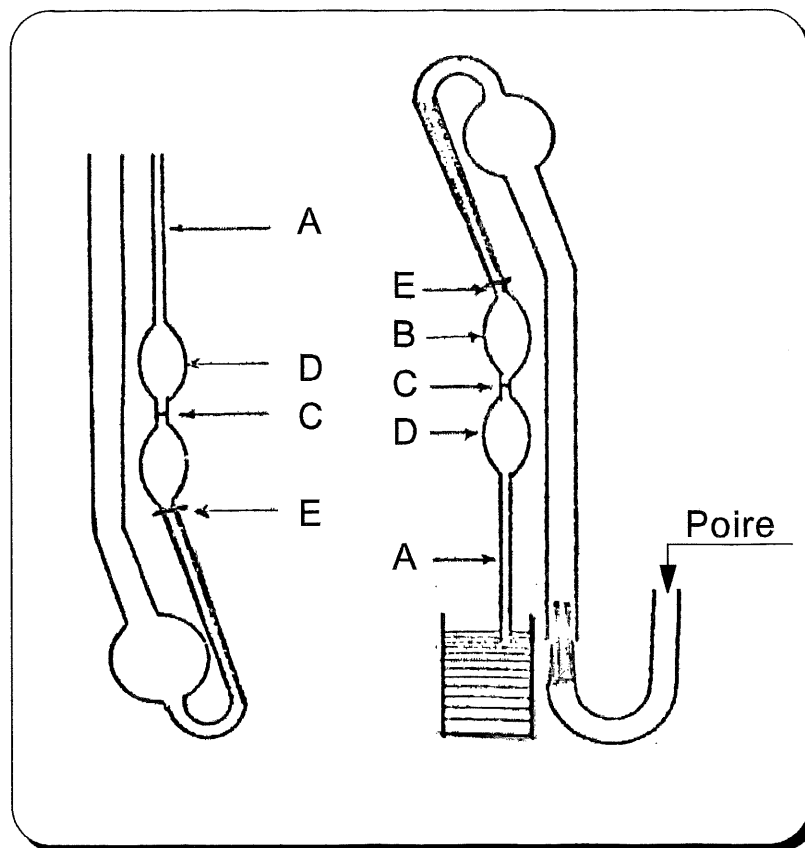
$\rho$  = densité,

t = temps d'écoulement du liquide (en s).

La constante K du viscosimètre se calcule alors selon la formule :  $K = \mu / (\rho \cdot t)$ . Le tableau 2 suivant illustre les résultats trouvés.

**Tableau 2 : Détermination de la constante K d'un viscosimètre CANNON-FENSKE N°200**

Température [°C]	Densité $\rho$	Viscosité* $\mu$ [cp]	Temps t [s]	Constante K
20	1.2837	58.9	335.77	0.1367
25	1.2817	44.4	265.4	0.1304
30	1.2778	34.1	205.74	0.1296
35	1.2772	26.7	162.32	0.1285
40	1.2746	21.2	129.71	0.1282
60	1.2617	9.7	60.29	0.1275



**Figure a1.1 : Viscosimètre Cannon Fenske**

## **2. Point éclair**

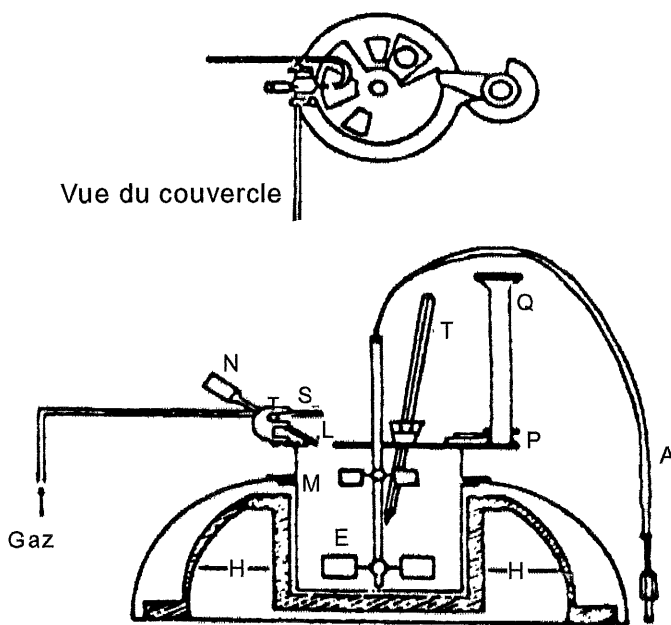
### **2.1. Matériel et méthodes**

L'un des outils les plus utilisés pour mesurer le point éclair est l'appareil de Pensky Martens (figure a1.2). La méthode est décrite ci-dessous.

Peser approximativement 100 g du combustible à essayer et ajouter 5% de son poids en sulfate de cuivre<sup>II</sup> anhydre, agiter pendant 1 min dans un vase fermé et laisser reposer pendant 30 mn. Centrifuger dans un tube fermé avec un bouchon en émeri à 2 800 rpm pour obtenir une huile propre. Ce dernier point n'a pas été fait car les huiles utilisées sont propres.

- 1) Faire un essai préliminaire (si on ne connaît pas la valeur approximative du point cherché), pour connaître le comportement du combustible d'une part et d'autre part pour avoir une valeur approximative du point éclair cherché.

- 2) Remplir le bocal jusqu'au trait avec de l'huile convenablement préparée (pour l'essai définitif) pour éviter la formation de bulles d'air. On place le couvercle de l'appareil en y plaçant un thermomètre adéquat.
- 3) Allumer la flamme de la micromèche pilote en la réglant à peu près de 4 mm de long.
- 4) Mettre en marche les dispositifs d'allumage pour qu'il ait 5 à 6 mm de flamme et brancher l'agitateur (s'il est électrique), en prenant soin que la température soit de 5 à 10°C plus bas que la température d'inflammation prévue. L'agitateur doit tourner à une vitesse de 60 à 120 rpm pour un système d'agitation électrique.
- 5) Faire monter la température d'à peu près 0.5°C/mn et commencer les essais lorsque la température arrive à 3°C au dessous de celle d'inflammation prévue.
- 6) Interrompre alors l'agitation à chaque minute et approcher la flamme de la mèche faisant échapper les gaz volatils de l'huile jusqu'à ce qu'ils s'allument.
- 7) Répéter alors ces opérations toutes les minutes jusqu'à observer une inflammation nette des vapeurs à l'intérieur du bocal.
- 8) Noter la température à laquelle se produit l'inflammation, appelée point éclair et qui pourrait toutefois être corrigée par une formule existant dans les Handbook. Chaque essai dure 1h30.



***Figure a1.2 : Section transversale de l'appareil de Pensky Martens***



## Annexe 2

### 1. Saponification

#### 1.1. Appareillage

La saponification doit se faire dans un erlenmeyer de 250 ml et résistant aux alcalins. L'ébullition doit se faire lentement lors du chauffage. Le condenseur utilisé doit avoir une longueur suffisante pour éviter l'échappement des vapeurs dans lesquelles peuvent exister des esters de bas point d'ébullition.

#### 1.2. Réactifs

- Huile végétale
- Solution alcaline d'alcool ( $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ) : elle est préparée en dissolvant 40 g de KOH dans un litre d'alcool éthylique en maintenant la température en dessous de  $15.5^\circ\text{C}$  jusqu'à dissolution complète du KOH ; cette solution doit rester claire. Le noircissement de la solution est due à la présence d'aldéhydes dans l'alcool. Si cela arrivait, on doit purifier l'alcool : le procédé de purification le plus simple est celui utilisé par "American Chemist's Oil Society". 5 à 10 g de KOH sont placés dans un ballon de 2 litres et on y ajoute 1 à 1.5 l d'alcool éthylique 95%. On porte à ébullition à reflux au bain-marie pendant 30 à 60 mn. On distille ensuite la solution en récupérant l'alcool pur à 95%.
- Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ , 0.5N),
- Papier filtrant (pour éliminer les impuretés et les traces d'eau),
- Indicateur : On utilise la phénolphthaléine lorsque la couleur de l'huile est claire (notre cas par exemple).

**N.B :** Des produits chimiques déjà prêts ayant été obtenus, il est plus avantageux de les utiliser pour éviter de perdre du temps et être sûr que tous les produits sont chimiquement purs. Il s'agit des produits suivants :

- solution 0.5N d'hydroxyde de potassium (KOH) dans l'alcool,
- solution titrée d'acide chlorhydrique 0.5N,
- phénolphthaléine, 1% éthanolique.

### **1.3. Procédé**

- On prend l'huile et on la filtre avec un papier filtrant pour éliminer les impuretés et les traces d'eau,
- On pèse  $2 \pm 0.001$  g d'huile et on y ajoute 25 ml de la solution basique d'alcool dans l'ermenmeyer à l'aide d'une pipette,
- On prépare la détermination du blanc de la même façon puis on pose le condenseur comme précédemment,
- On porte à ébullition lente pour les 2 cas pendant 1 h,
- On écarte le condenseur et on ajoute (lorsque le produit est encore chaud) 4 à 5 gouttes de l'indicateur (phénolphtaléine 1% dans l'alcool éthylique),
- On titre ensuite avec HCl 0.5N jusqu'à la disparition de la couleur rouge.

## **2. Indice d'iode**

### **2.1. Matériel et méthode**

*a) Matériel* : Il est composé de :

- erlenmeyers de 50 et 100 ml,
- béchers de 100, 500 et 1000 ml,
- ballons de 500 ml et de 1 litre,
- petites fioles\* translucides pour garder les réactifs de Wijs,
- flacon en verre foncé,
- flacon\* étalon pour contenir 5 livres (2.3 kg) d'acide acétique glacial,
- pipettes de 2 et 25 ml,
- filtres en papier.

*b) Réactifs* : les produits nécessaires pour la préparation de tous les réactifs sont :

- tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ),
- chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ )\*,
- iode ( $\text{I}_2$ ),
- acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),
- bichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )\*,
- thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ),
- acide chlorhydrique (HCl),

- iodure de potassium (KI),
- amidon,
- acide acétique glacial 99.5% ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ),
- permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ )\*,
- acétate de mercure II ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub>Hg\*,
- chlorure de mercure ( $\text{HgCl}_2$ )\*,
- chlorure d'iode (ICl)\*.

N.B : Le matériel et produits notés (\*) n'ont pas été utilisés puisque des produits déjà prêts ont été mis à notre disposition.

## **2.2. Solvants et préparation des réactifs**

Les solvants utilisés sont le  $\text{CCl}_4$  (méthode de Wijs) et le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). La pureté des réactifs est très importante ; l'absence de substances réagissant avec l'iode ainsi que celle des matières oxydables sont aussi des critères très importants. La détermination de ces matières se fait de la manière suivante.

### ***1) Substances réagissant avec l'iode***

- Ajouter 0.05 ml de solution d'iode 0.1N à 25 ml de  $\text{CCl}_4$ . La couleur violette doit demeurer pendant 30 mn.

### ***2) Matières oxydables***

- Ajouter 1 à 2 ml de  $\text{CCl}_4$  avec un peu d'acide sulfurique concentré et une goutte de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  concentré. Il ne doit pas avoir de couleur verte dans la solution.

N.B : Il y existe des méthodes de purification que l'on peut utiliser lorsque les réactifs ne sont pas purs.

### ***3) Solution de thiosulfate***

#### **a) Stabilité de la solution**

La solution se détériore facilement par :

- l'action des bactéries,
- le  $\text{CO}_2$ ,
- la contamination métallique,
- l'oxydation atmosphérique,
- l'influence catalytique de la lumière.

**N.B. :** \* Des solutions préparées et stockées dans des fioles en verre non transparents ont montré qu'en une période de 6 mois la normalité ne change que de 0.0002 à 0.0005.

\* Le meilleur critère est de vérifier la normalité fréquemment en titrant la solution avec  $K_2Cr_2O_7$ .

**b) Préparation de la solution de thiosulfate**

Dissoudre 24.8 g de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  de grade A.C.S. dans de l'eau distillée récemment bouillie et diluée jusqu'à 1 litre.

**c) Normalisation de la solution**

Elle se fait de la manière suivante :

- Peser de 0.16 à 0.22 g de  $K_2Cr_2O_7$  séché et finement pulvérisé dans un bêcher de 500 ml,
- Dissoudre le bichromate dans 25 ml d'eau et ajouter 5 ml de HCl concentré, 20 ml de solution de KI 15% et agiter doucement pour mélanger,
- Laisser reposer la solution pendant 5 mn et ajouter 5 ml d'eau distillée,
- Titrer le mélange avec la solution de thiosulfate de sodium avec agitation constante jusqu'à presque disparition de la couleur jaune,
- Ajouter 1 à 2 ml d'amidon et suivre le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue.

**4) Acide acétique glacial (99.5%),** de pureté au moins et exempt de substances réductrices

**Essais pour la vérification des substances réductrices :** ajouter 10 ml d'eau distillée et 0.1 ml de  $KMnO_4$  (0.1N) à 2 ml d'acide acétique glacial. La couleur rouge ne doit pas disparaître complètement avant 2 heures.

**5) Acétate de mercure II  $(CH_3COO)_2Hg^{II}$**

Il augmente la vitesse d'addition de l'iode sur les liaisons insaturées. On ajoute toujours l'acétate de mercure II dans l'acide acétique glacial. Ceci permet de réduire le temps de réaction de 30 à 3 mn.

**N.B :** On ajoute toujours l'acétate de mercure après l'addition des réactifs de Wijs en continuant le procédé de la façon usuelle.

**6) Détection du point final du titrage**

**Méthode calorimétrique :** On utilise comme indicateur l'amidon dont la solution se prépare de la façon suivante. On fait une pâte avec 5 g d'amidon soluble dans l'eau, 10 mg de  $HgCl_2$  et 30 ml d'eau. On met le mélange dans 1 litre d'eau bouillante en poursuivant l'ébullition pendant 3 mn.

## 7) Réactif d'halogénéation

a) Méthode de Wijs : Une des caractéristiques la plus importante du réactif de Wijs est son instabilité. Quand on l'emploie couramment, on referme la bouteille chaque fois que l'on prélève un échantillon. La vie du réactif est de 30 à 90 jours sans changement sensible dans le titrage du blanc. Le réactif doit être gardé dans plusieurs petites fioles translucides à l'abri de la lumière et de la chaleur et que l'on utilise l'une après l'autre. Toutefois, l'instabilité du réactif n'est pas un grand défaut si l'on refait chaque fois la calibration du blanc.

### b) Préparation du réactif de Wijs en employant le ICl

- Solution concentrée : Ajouter  $317 \pm 0.1$  g de ICl à 1 litre de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial et filtrer sur un flacon en verre foncé. La filtration doit être rapide pour éviter la contamination avec l'humidité : conserver la solution dans un endroit frais. Lorsqu'un précipité se forme, la solution n'est plus utilisable.
- Solution de Wijs : Ajouter  $117 \pm 0.1$  ml de la solution concentrée dans un flacon "étalon" de 5 litres d'acide acétique glacial et agiter fortement pour bien mélanger, conserver cette solution à l'abri de la lumière et de la chaleur.

### c) Méthode expérimentale : Procédé pour les huiles et graisses conjuguées et non conjuguées

- Filtrer l'échantillon à travers un filtre de papier pour éliminer quelques impuretés solides et toute trace d'humidité (l'échantillon doit être tout à fait sec),
- Peser une quantité entre 0.2309 à 0.2886 g et mettre dans un ballon sec de 500 ml dans lequel il y a déjà 20 ml de  $\text{CCl}_4$ ,
- Ajouter à l'aide d'une pipette 25 ml de solution de Wijs,
- Boucher le ballon et agiter pour assurer un bon mélange,
- Préparer au moins 2 déterminations du blanc avec chaque groupe d'échantillons,

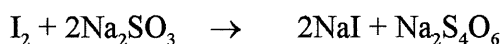
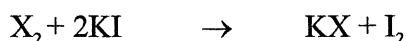
**N.B :** Si tous les échantillons d'huile sont analysés le même jour, on n'a pas besoin de préparer plusieurs blancs, mais on doit refaire le blanc chaque jour que l'on fait des déterminations. La manipulation doit se faire de la même manière pour l'échantillon et pour le blanc (quantité, temps etc.).

- Garder les ballons à l'abri de la lumière et à une température de  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  et pendant 30 mn,
- Prendre alors les ballons et ajouter à chacun 20 ml de solution de KI 15% pour réduire l'halogène en excès et après, ajouter 100 ml d'eau distillée,
- Titrer ensuite la solution avec du thiosulfate 0.1N graduellement en l'agitant sans cesse,

- Continuer le titrage jusqu'à presque disparition de la couleur jaune,
- Ajouter 1 à 2 ml de la solution d'amidon et continuer le titrage jusqu'à disparition de la couleur bleue.

d) Précision et exactitude : La méthode de Wijs est la plus exacte pour la mesure de l'insaturation des graisses et des huiles possédant seulement des doubles liaisons non conjuguées. Elle n'est pas satisfaisante pour les huiles avec des acides conjugués et dans d'autres cas spécifiques.

Un excès d'halogène est ajouté à l'échantillon. Cet excès est réduit avec de l'iodure potassique, et finalement le titrage est faite avec une solution de type thiosulfate de sodium, tout en utilisant l'amidon comme indicateur.



De tous les procédés utilisés pour la détermination de l'indice d'iode, la méthode de Wijs sera utilisée de préférence, car elle est la plus répandue. Les résultats de cette méthode se rapprochent beaucoup des valeurs théoriques pour les huiles et graisses n'ayant pas de doubles liaisons conjuguées avec des valeurs situées entre 98.6 et 98.88% de la valeur stoechiométrique.

### 3. Indice de diène

Pour la détermination de l'indice de diène, la méthode de A.O.C.S. décrite ci-dessous est la plus utilisée.

#### a) Procédure de la méthode AOCS

Peser  $3 \pm 0.001$  g d'échantillon dans un erlenmeyer sec et ajouter avec une pipette 25 ml du réactif anhydride maléico-toluène (qu'on prépare en dissolvant 6 g d'anhydride maléique finement pulvérisé de "grade" réactif (point de fusion 52-54°C) dans 94g de toluène séché qu'on a redistillé puis séché avec du sulfate cuivrique anhydride. On ajoute une petite quantité de pierres à ébullition et on branche un condenseur. On chauffe doucement à reflux pendant 3 heures. On prépare et on effectue une détermination du blanc simultanément avec l'échantillon. Au bout de 3 h on ajoute 5 ml d'eau à travers le condenseur et on continue le chauffage à reflux pendant 15 min de plus. On arrête le chauffage et on laisse refroidir. On ajoute 5 ml d'éther et 20 ml d'eau toujours à travers le

condenseur. On transvase soigneusement le contenu de l'erenmeyer dans une ampoule de décantation. On lave l'erenmeyer avec 3 portions d'éther de 7 ml chacune suivies d'autres 3 portions d'eau de 8 ml chacune en ajoutant dans l'ampoule les produits des lavages successifs. On bouche l'ampoule et on agite puis on laisse reposer. Lorsque les phases se séparent, on recueille la phase inférieure aqueuse dans un erlenmeyer de 300 ml. On répète l'extraction de la phase organique avec 25 ml d'eau et après avec 10 ml tout en récupérant les phases aqueuses dans l'erenmeyer. On titre les extraits rassemblés avec une solution 1N de NaOH en employant la phénolphtaléine comme indicateur (1% de phénolphtaléine dans de l'alcool 95%). Il faut aussi faire un essai en blanc simultanément.

#### *b) Matériel*

Le matériel est constitué comme suite :

- erlenmeyers de 50 et 500 ml,
- pipettes de 5ml, 10 ml, 25 ml
- condenseurs,
- ampoules à décantation,

#### *c) Réactifs*

Les réactifs sont préparés à partir des produits suivants :

- huile,
- anhydride maléique de grade réactif (point de fusion 52-54°C),
- toluène,
- sulfate cuivrique anhydre (ou tamis moléculaire),
- pierre à ébullition,
- éther,
- alcool,
- NaOH,
- phénolphtaléine

**N.B :** Nous avons fait nous même la solution NaOH 1N, donc il était nécessaire de corriger la normalité en faisant agir un acide de normalité bien connue sur un échantillon de solution de cette base.

#### **4. Indice d'acidité**

##### **4.1. Réactifs**

Pour la détermination de l'indice d'acidité, nous avons besoin des réactifs suivants :

- Alcool éthylique "absolu",
- Éther éthylique,
- Solution de phénolphtaléine 1% dans l'éthanol,
- Hydroxyde de potassium 0.1N (SV éthanolique, c'est à dire solution volumétrique),
- Hydroxyde de potassium 0.5N (SV éthanolique),
- Mélange 1:1 d'alcool éthylique-éther éthylique neutralisé exactement avec la solution d'hydroxyde de potassium 0.1N ou 0.5N (dans l'éthanol) avec de la phénolphtaléine comme indicateur.

##### **4.2. Mode opératoire**

- 1) Peser avec une précision de 0.01g, 5 à 10g d'huile dans un erlenmeyer de 250 ml,
- 2) Dissoudre dans 50 ml du mélange éthanol-éther,
- 3) Titrer en y ajoutant quelques gouttes de phénolphtaléine (en agitant continuellement) avec la solution 0.5N d'hydroxyde de potassium (ou avec une solution 0.1N de KOH si l'acidité est inférieure à 2) jusqu'au virage de l'indicateur.



### Annexe 3

#### Masse des produits utilisés lors de la réaction de transestérification

A partir de l'équation de réaction [4.1], les quantités stoechiométriques et les excès en produits réellement utilisés ont été calculés en sachant qu'une masse d'huile de 100 g (avec un poids moléculaire de 866 g/mol) a été utilisé.

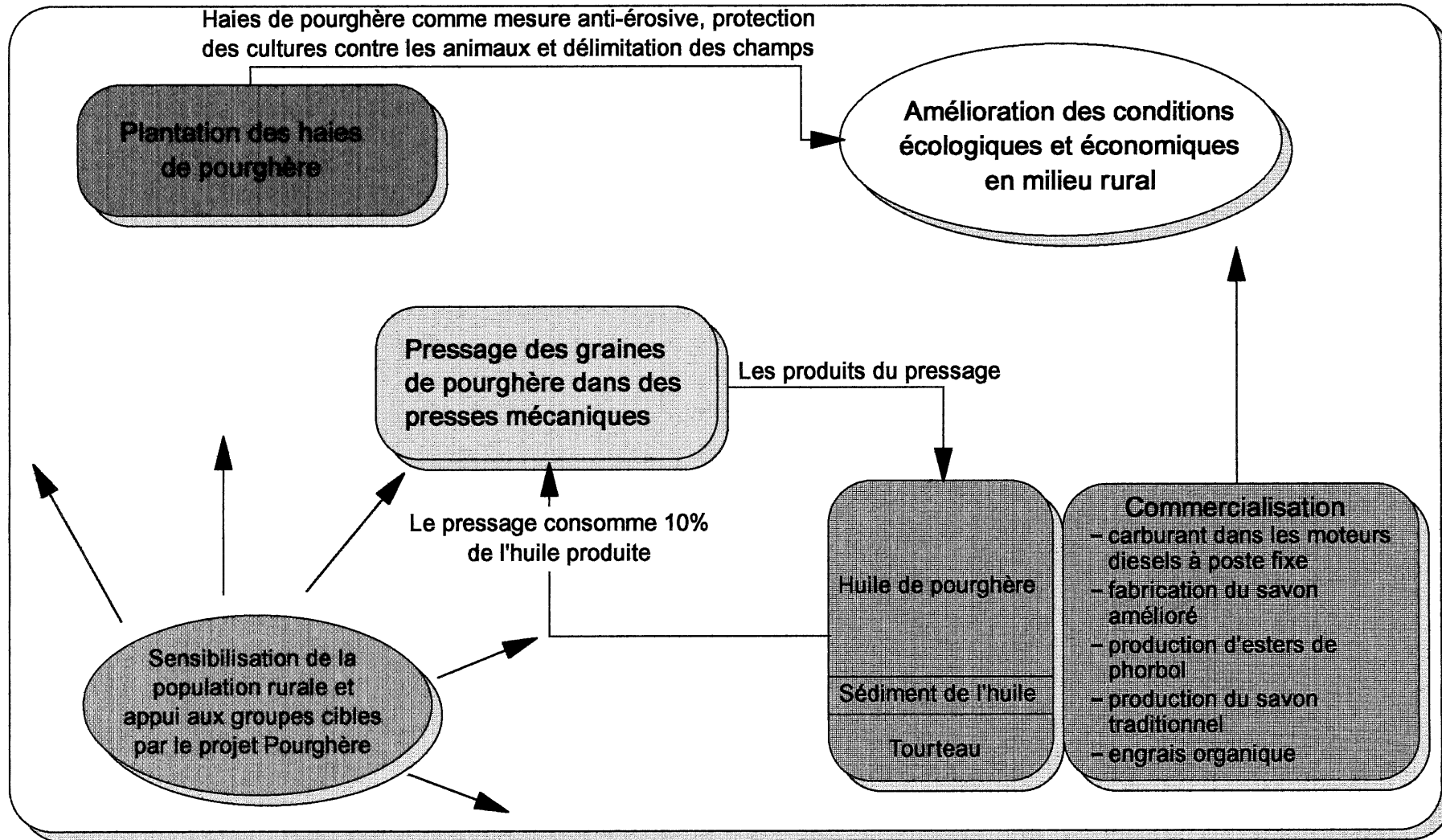
***Tableau : 4.1 Quantité de produits utilisés [Méthanol]***

Huile	Méthanol	NaOH
100 g	16.56 g (75% excès)	1.4 g (1.4% sur Poids huile)
	22.08 g (100% excès)	1.5 g (1.5% sur poids huile)
	33.12 g (150% excès)	1.6 g (1.6% sur poids huile )

***Tableau : 4.2 Quantité de produits utilisés [Éthanol]***

Huile	Éthanol [excès %]	KOH [%]
100 g	23.79 g (75%)	1.4 g (1.4% sur Poids huile)
	27.755g (87.5%)	1.6 g (1.6% sur poids huile)
	31.72 g (100%)	1.8 g (1.8% sur poids huile )

# Le système Pourghère



## Bibliographie

- AGGARWAL, J. D., H. D. CHOWDHURY, S. N. MUKHERJI et L. C. BERMAH (1952). *Indian vegetable oils as fuels for diesel engines*, CSIR, Bulletin no 19.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (1980). *Density, Relative Density (Specific Gravity, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method)*, ASTM, D 1298-80.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (1983). *Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)*, ASTM, D 445-83.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (1981). *Standard for diesel fuel oils*, ASTM, D 975-81.
- ASSELEIH L. M. CAO, R. A. PLUMBLEY, P. J. HYLANDS (1989). *Purification and partial characterization of a heagglutinin from seeds of *Jatropha curcas**, Food Biochem., vol. 13, no 1, p.1-20.
- AULD D. L., C. L. PETERSON, R. A. KORUS (1989). *Production, processing, and utilization of rapeseed oil as a diesel fuel substitute*, Energy Biomass Waste, vol. 12, p.1187-1207.
- AULD D. L., C. L. PETERSON, R. A. KORUS (1987). *Vegetable oil as an alternative liquid fuel for American agriculture*, Proc. Intersoc. Energy Conversion Eng. Conf., vol. 22, p.949-950.
- AULD D. L., C. L. PETERSON, R. A. KORUS, P. L. RAYMER (1991). *Winter rapeseed oil as a renewable fuel for the southeastern U.S.A*, Energy Biomass Wastes, vol.14, p.1019-1032.
- AVELLA F., A. GALTIERI, A. FIUMARA (1992). *Characteristics and utilization of vegetable derivatives as diesel fuels*, Riv. Combustion, Stn. Sper. Combust, Italy, vol.46, no 6, p.181-188.
- BACON, D. M., N. BACON, I. D. MONCRIEFF et K. L. WALKER (1980). *The effects of biomass fuels on diesel combustion performance*, Perkins Engines Group Limited.
- BACON, D. M., F. BREAR, I. D. MONCRIEFF et K. L. WALKER (1981). *The use of vegetable oils in straight and modified form as diesel engine fuels*, Beyond the Energy Crisis, vol.3, p.1525-1533.
- BAILER, JOSEF DE HUEBER, KARL (1991). *Determination of saponifiable glycerol in "Biodiesel"*, Fresenius J. Anal. Chem., vol. 340, no 3, p. 186.
- BAKER, A. W. et R. L. SWEIGERT (1947). *A comparison of various vegetable oils as fuels for compression-ignition engines*, ASME.

- BALDWIN, J. D. C., H. KLIMKOWSKI et M. A. KEESEY (1982). *Fuel Additives for Vegetable Oil-Fueled Compression Ignition Engines*. Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, Pub. 4-82, p. 224-229.
- BALDWIN, J. D. C., B. J. COCHRAN et M. A. KEESEY (1983). *Longevity of CI Engines Using "Diesel" Mixtures*, American Society of Agricultural Engineers, Paper no 83-3025.
- BARSIC, N. J. et A. L. HUMKE (1981). *Performance emissions characteristics of a naturally aspirated engine with a vegetable oil fuels*, Society of Automotive Engineers, Paper no 81062.
- BONDIOLI P., C. MARIANI, A. LANZANI, E. FEDELI, S. VERONESE (1992). *Vegetable oil derivatives as diesel fuel substitutes glycerol*, Riv. Ital. Sostanze Grasse, Stn. Sper. ZInd Oldi
- BORUFF, P. A., A. W. SCHWAB, C. E. GOERING et E. H. PRYDE (1982). *Evaluation of Diesel Fuel - Ethanol Microemulsions*, American Society of Agricultural Engineers Trans. ASAE 25, p.47-53.
- BRADSHAW G. B., W. C. MEULY (1944). U.S. Patent 2,360,844.
- BRUWER, J. J. (1981). *Sunflower oil and esters as tractor fuels*, Proceedings from the Australia Agricultural Engineering Society National Conference on Fuels from Crops.
- BRUWER, J. J., B. V. D. BOSHOFF, F. J. C. HUGO, J. FULS, C. HAWKINS, A. N. V. D., WALT A. ENGELBRECHT et L. M. DUPLESSIS (1980). *The utilization of sunflower seed oil as a renewable fuel for diesel engines*, American Society of Agricultural Engineers, vol. 2, publ. no 4-81.
- CECCHI G., A. BONFAND (1987). *Conversion of vegetable oils into potential motor fuel, Preliminary studies*, Revue Française des Corps Gras, Unit. chim., ITERG, Fr., vol. 34, no 9, p. 397-401.
- CHANCELLOR, W. J., N. RAUBACH (1981). *Vegetable oil methyl esters for fuel*, Proceedings of Regional Workshops on Alcohol and Vegetable Oil as Alternative Fuels, p.267-275.
- CHARPENTIER C., J. P. FOUET, M. MURAT (1987). *Diesel engine fueled with vegetable oils of tropical origin comparaison of performances and exhaust emissions in a power-plant diesel engine*, Entropie, vol. 23, no 134, p. 27-33.
- CHOWDHURY JAYADEV, FOUHY KEN (1993). *Vegetable oils from table to gas tank*, Chem. Eng. (N. Y.), vol. 100, no 2, p. 35-39.
- CLARK, S. J., L. WAGNER, M. D. SCHROCK et P. G. PIENNAAR (1983). *Methyl and ethyl esters as renewable fuels for diesel engines*, Annual Meeting of the American Oil Chemists Society.

- CLARK, S. J. (1981). *Soybean oil esters as renewable fuel for diesel engines*, Proceedings, vegetable oil as diesel fuel, Seminar 2.
- CROOKES R. J., M. A. A. NAZHA et IPPLITOV (1986). *Combustion characteristics of vegetable oils their blends and emulsions*, Arch. Combust., vol. 6, no 1, p. 23-38.
- CRUZ, J. M., A. S. ONGUNLOWO, W. J. CHANCELLOR et J. R. GOSS (1980). *Biomass based fuels for diesel engines*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no. PNW 80-027.
- DA ROCHA FILHO G. N., D. BRODZKI et G. DJEGA-MARIADASSOU (1993). *Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils*, Fuel, vol. 72, no 4, p. 534-549.
- DE VEDIA MARTINEZ, R. (1944). *Vegetable oils as diesel fuels*, Diesel Power and Diesel Transportation, vol. 2, no 12.
- DU PLESSIS, P. T. C. (1981). *Sunflower Oil as Tractor Fuel : Research report*, News Release, Department of Agriculture and Fisheries.
- EL BADWI, M. A. SAMIA, S. E. I. ADAM, et H. J. HAPKE (1992). *Toxic effects of low levels of dietary Jatropha curcas seed on Brown Hiss chicks*, Vet. Hum Toxicol, vol. 34, no 2, p. 112-115.
- ENGELMAN, H. W., D. A. GUENTHER et T. W. SILVIS (1978). *Vegetable oil as a diesel fuel*, American Society of Mechanical Engineers.
- FEUGE, R. O. et A. T. GROS (1949). *Modification of Vegetable Oils*, American Oil Chemistry Society, vol. 26, p. 97-102.
- FORMO, M. W. (1954). *Ester Reactions of Fatty Materials*, American Oil Chemistry Society, vol. 26, p. 548-559.
- FORT, E. F., P. N. BLUMBERG, H. E. STAPH et J. J. STAUDT (1982). *Evaluation of cottonseed oils as diesel fuel*, Society of Automotive Engineers, SAE Paper no 820317.
- FREEDMAN B., E. H. PRYDE et T.L. MOUNTS (1984). *Variables affecting the yields of fatty esters from Transesterified Vegetables Oils*, JAACS, vol. 61, no 10, p. 1638-1643.
- GALLOWAY, D. J. (1981). *Vegetable oils and animal fats as diesel fuel*, Proceedings from the Australia Agricultural Engineering Society National Conference on Fuels from Crops.
- GOERING, C. E., R. N. CAMPION, A. W. SCHWAB et E. H. PRYDE (1982). *Evaluation of soybean - Aqueous ethanol microemulsions for diesel engines*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, Publ. 4-82, p. 279-286.

- GOERING, C. E., A. W. SCHAWB, M. J. DAUGHTERY, E. H. PRYDE et A. J. HEAKIN (1982). *Fuel Properties of Eleven Vegetables Oils*, American Society of Agricultural Engineers, vol. 25, p. 1472-1477, 1483.
- GOERING, C. E. et B. FRY (1983). *Vegetable oils as diesel fuel: preliminary durability screening*, Paper presented at the Annual Meeting of the American Oil Chemists Society.
- GUSMAO J., D. BRODZKI, G. DJEGA-MARIADASSOU, R. FRETU (1989). *Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel : hydrocracking on reduced nickel/silicon and sulfided nickel-molybdenum/gama-alumina*, Catal. Today, vol. 5, no 4, p. 533-544.
- HAÏDARA A. O. (1989). *Utilisation de l'huile brute de pourghère dans les moteurs Hatz*, Mémoire de fin d'études de l'École Nationale d'Ingénieurs, Bamako-Mali.
- HARRIS, F. D., C. L. DAY et S. C. GORGELT (1981). *Soybean oil as a fuel*, Proceedings of Regional Workshops on Alcohol and Vegetable Oil as Alternative Fuels, p. 245-253.
- HAWKINS, C. S. et J. FULS (1982). *Comparative combustion studies on various plant oil esters and the long term effect of an ethyl ester on a compression ignition engine*, in *Vegetable Oil Fuels*, American Society of Agricultural Engineers, Publ. 4-82, p. 184-197.
- HAWKINS, C. S., J. FULS et F. J. C. HUGO (1983). *Engine durability tests with sunflower oil in an Indirect Injection Diesel Engine*, Society of Automotive Engineers, SAE Paper 831357.
- HUMKE, A. L. et N. J. BARSIC (1981). *Performance and Emissions Characteristics of a Naturally Aspirated Diesel Engine with Vegetable Oil Fuels (Part 2)*, Society of Automotive Engineers, SAE Paper no 810955.
- JOHANSSON, E. et O. NORDSTROM (1982). *Swedish Tests on Rape-Seed Oil as an Alternative to Diesel Fuel*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4-82, p. 337-346.
- KAUFMAN, K. R. et M. ZIEJEWSKI (1984). *Laboratory Endurance Test of Sunflower Methyl Esters for direct injected diesel engine fuel*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no 83-3557.
- KAUFMAN, K. R., M. ZIEJEWSKI, M. MAROHL, H. L. KUCERA et A. E. JONES (1981). *Performance of diesel and sunflower oil mixtures in diesel farm tractors*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no 80, p. 1054.
- KONSTAS A. S. (1986). *Olive oil extration residues and their carbonization*, Oleagineux, vol. 41, no 1, p. 31-33.
- KOONEN B., H. WALDEYER, F. DURSBECK (1992). *Potential of vegetable oils as fuels for diesel engines*, Fett Wiss. Technol., vol. 94, no 9, p. 359-365.

- KORUS A. ROGER, DWIGHT S. HOFFMAN, NORADRA BAM, CHARLES L. PETERSON et DAVID C. DROWN (1984). *Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil*, Department of Chemical Engineering, University of Idaho, p. 815-826.
- KRAHL, JUERGEN VELLGUTH, GERHARD, BAHADIR, MUEFIT (1992). *Determination of exhaust gas emissions of agricultural tractors running on rape seed oil methyl ester in comparison with diesel fuel*, Landbauforsch Voelkerode, Inst. Biosystemtech, Germany, vol. 42, no 4, p. 247-254.
- LIBERALIINO, ANTONIA APARECID AMARAL, BAMBIRRA EDUARDO ALVES MORAES-SANTOS TASSO, VIEIRA ENIO CARDILLO (1988). *Jatropha curcas L. seeds : chemical analysis and toxicity*, Arq. Biol. Tecnol., Vol. 31, no. 4, p. 539-550.
- MCCUTCHEN, R. (1981). *Vegetable oil as diesel fuel - Soybean oil*, In Beyond the Energy Crisis, vol. 3, p. 1679-1686.
- METODOS ANALITICOS EN ALIMENTARIA (1985). *Aceites y grasas*, PANREAC
- MONTPLET, ESTEBAN S. A, (1985). *Methodos Analiticos en Alimentaria*, Panreac, Reactivos para Analisis, Aceites y Grasas,
- MOSER F., H. SCHLOEGL, H. WIESBAUER (1991). *Rapeseed oil methyl ester fueled tractor engines*, Erdoel Daimler Puch A. G, Steyr, Austria, vol. 107, no 5, p. 221-227.
- NASIR M. K. A., G. M. MEMON, M. U VALHARAI et L. M. KHATRI (1988). *Studies on fixed oil of Jatropha curcas seeds*, Pak. Journal Sci. Ind. Res., vol. 31, no 8, p. 566-568.
- NORMES ESPAGNOLES D'ANALYSES- Instituto de Racionalizacion del Trabajo, Una Norma Espanola 55.082, 55.011, 55.012, 55.013, 55.023, 55.037, 55.103.
- OBERT, E. F. (1973). *International Combustion Engines and Air Polution*, Harper and Ron Publishers.
- PETERSON, C. L., T. L. WAGNER et D. L. AULD (1981). *Performance testing of vegetable oil substitutes for diesel fuel*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no 81-3578.
- PETERSON, C. L., D. L. AULD, B. L. BETTIS, K. N. HAWLEY et G. L. WAGNER (1981). *Safflower oil and rape seed oil as fuel*, Proceedings of Regional Workshops on Alcohol and Vegetable Oil as Alternative Fuels, p. 276-285.
- PETERSON C. L., D. L. REECE, R. CRUZ, J. THOMPSON (1992). *A comparaison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fuel substitutes*, Liq. Fuels Renewable Ressour., Product. Altern. Energy Conf., Editor Cundiff, John S (Ed), p. 99-110.

- PETERSON C.L., FELDAMN M., KORUS R., AULD D.L. (1991). *Batch type transesterification process for Winter Rape Oil*, Applied Engineering in Agriculture, vol. 7, no 6, p. 711-716.
- PISCHINEGER, G. H. et A. M. FALCON (1983). *Methyl ester of plant oils as diesel fuels either straight or in blends*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4-82, p. 198-208.
- PLANK CHRISTINA, LORBEER EBERHARD (1992). *Quality control of vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes: quantitative determination of mono di and triglycerides by capillary GC*, J. High Resolut. Chromatogr., vol. 1, no 9, p. 609-611.
- PRYDE, E. H. (1981). *Vegetable oil versus diesel fuel : chemistry and availability of vegetable oils*, Proceedings of Regional Workshops on Alcohol and Vegetable Oil as Alternative Fuels, p. 217-232.
- PRYDE, E. H., A. W. SCHWAB et B. FREEDMAN (1983). *Oil as fuel*, 32nd Oilseed Processing Clinic.
- QUICK, G. R. (1980). *Developments in use of vegetable oils as a fuel for diesel engines*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no 80-1525.
- QUICK, G. R., B. T. WILSON et P. J. WOODMORE (1981). *Developments in use of vegetable oils as fuel for diesel engines*, Studies on Injector Coking, National Conference on Fuels from Crops, Society of Automotive Engineers-Australia, Paper no 81020.
- QUICK, G. R., P. J. WOODMORE et B. T. WILSON (1983). *DI/IDI engine performance on linseed oil and derivatives*, Vegetable Oil As Diesel Fuel.
- QUICK, G. R., B. T. WILSON et P. J. WOODMORE (1982). *Injector-fouling propensity of certain vegetable oils and derivatives as fuels for diesel engines*. Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers ASAE Publ. 4-82, p. 239- 246.
- RAINA ASHOK K., B. R. GAIKWARD (1987). *Chemobotany of Jatropha species in India and further characterization of curcas oil*, Oil Tchenol. Assoc., India (Bombay), vol. 19, no 4, p. 81-85.
- RAKOPOULOS C. D. (1992). *Olive oil as a fuel supplement in DI diesel engines*, Energy (Oxford), vol. 17, no 8, p. 787-790.
- RAMDEEN, P. L. F. BACKER, K. R. KAUFMAN, H. L. KUCERA et C. W., MOILANEN (1981). *Some physio-chemical tests of sunflower oil and No.2 diesel oil fuels*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no NCR 81-009.
- RAO P. SRINIVASA, K. V. GOPALAKRISHNAN (1991). *Vegetable oils and their methyl esters as fuels for diesel engines*, Indian J. Technol., vol. 29, no 6, p. 292-297.



- REED THOMAS B., GRABOKI MICHAEL S., GAUR, SIDDHARTHA (1991). *Developpement and commercialization of oxygenated diesel fuels from waste vegetable oils*, Energy Biomass Wastes, Colorado Inst. Fuel Eng. Res. Golden, vol. 15, p. 907-914.
- SCHMIDT A., F. HERGER K. KEFER (1992 a). *Rape seed oil as a source of energy, Part 1- Rape seed oil as a fuel*, Erdoel, Erdgas, Kohle, vol. 108, no 7/8, p. 318-321.
- SCHMIDT A., K. KELER (1992 b). *Rape seed oil as energy source, Part 3 - Rape seed oil as diesel oil extender, Results of a fleet test*, Erdoel, Erdgas, Kohle, vol. 108, p. 469-471.
- SCHWAB, A. W., R. S. FATTORE et E. H. PRYDE (1982). *Diesel fuel-aqueous ethanol microemulsions*, J. Dispersion Sci. Technol., Chapitre 3, p. 45-60.
- SCHWAB, A. W., H. C. NIELSEN, D. BROOKS et E. H. PRYDE (1983). *Triglyceride/aqueous ethanol/1-butanol microemulsions*, J. Dispersion Sci. Technol., Chapitre 4, p. 1.
- SCHWAB A. W., M. O. BAGBY, B. FREEDMAN (1978). *Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils*, Fuel, vol. 66, no 10, p. 1372-1378.
- SEDDON, R. H. (1942). *Vegetable oils in commercial vehicles*, Gas and Oil Power, p. 136-146.
- SHAY E., GRIFFIN (1993). *Diesel fuel from vegetable oils : status and opportunities*, Biomass Bioenergy, vol. 4, no 4, p. 227- 2242.
- SHYAM M., S. R. VERMA, B. S. PATHAK (1978). *Performance of a low-horsepower diesel engine with a blend of rapeseed oil and conventional diesel fuel*, Energy Agric., vol. 6, no 3, p. 231-243.
- SHYAM M., S. R. VERAM, B. S. PATHAK (1987). *Physico-chemical properties of plant oils and blends in diesel and kerosine oils*, Energy (Oxford), Div. Agric. Energy and Power, Cent. Inst. Agric. Eng. Bhopal India, vol. 12, no 7, p. 589-598.
- SIEKMANN, R. W., G. H. PISCHINGER, D. BLACKMAN et L. D. CARRALHO (1982). *The influence of lubricant contamination by methylesters of plant oils on oxidation stability and life*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4-82, p. 209-217.
- SIMS, R. E. H., R. R. RAINE et R. J. MCLEOD (1981). *Rape seed oil as a fuel for diesel engines*, Proceedings from the Australia Agricultural Engineering Society National Conference on Fuels from Crops.
- STERN R., O. PERDU, G. HILLION (1988). *Replacement for fuel oils with vegetable oil ester : an opportunity for some countries*, Rev. Inst. Fr. Pet., 92506, vol. 34, no 6, p. 883-893.
- STRAYER, R. C., E. COXSWORTH et R. G. CHOPIUK (1980). *Canola oil as a fuel for diesel engines*, Society of Automotive Engineers, CSAE Paper no 80-302.

- STRAYER, R. C. et W. K. CRAIG (1983). *Long-range engine tests using canola oil as fuel, Vegetable Oil as Diesel Fuel*, United States Department of Agriculture, Agricultural Research Service Northern Agricultural Energy Center, p. 139-144.
- SUTARIA PILLO B., FAUSTO' RAQUEL CRUZ (1990). *Consersion of vegetable oils into hydrocarbons - an addendum*, Philipp. J. Sci., vol. 119, no 1, p. 67-71.
- SWERN, D. (1979). *Bailey's industrial oil and fat products*, John Wiley and Sons, vol. 1, 4th Ed.
- TAHIR, A. R., H. M. LAPP et L. C. BACHANON (1982). *Sunflower oil as a fuel for compression ignition engines*, Vegetables Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4-82, p. 82-91.
- TEIXEIRA, JAO PAULO FEIJAO (1987). *Content and chemical composition of Jatropha spp. seed oil*, Bragantia, vol. 46, no 1, p. 151-7.
- TSAGLI K. J., J. H. OLDHAM (1992). *Environmental significance of using non-edible vegetable oils as fuels in Ghana*, Renewable Energy: Techno. Environ., Proc. World Renewable Energy Congr. 2nd Ed., vol. 3, p. 1336-1340.
- URBAN, C. M. AND J. T. GRAY (1968). *An investigation of methods for determining cetane numbers of low ignition quality fuels*, Society of Automotive Engineers, SAE Paper no 680466.
- VAITILINGOM G., P. HIGELIN, J. ANDRZEJEWSKI et A. SAPINSKI (1991). *Effect of hexyl nitrate and intake air temperature on the ignition delay of vegetable oils*, Entropie, vol. 27, no 161, p. 39-43.
- VAN DER WALT, A. N. et F. J. C. HUGO (1982). *Attempts to prevent injector coking with sunflower oil by engine modifications and fuel additives*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4- 82, p. 230-238.
- VAN DER WALT, A. N. et F. J. C. HUGO (1981). *Diesel engine tests with sunflower oil as an alternate fuel*, Beyond the Energy Crisis, vol. 3, p. 1927-1933.
- VARDE, K. S. et D. M. POPA (1983). *Diesel fuel spray penetration at high injection pressures*, Society of Automative Engineers, SAE Paper 830448.
- VENTURA, L. M., A. C. NASCIMENTO W. BAMDEI (1982). *Vegetable Oil Fuels*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4-82, p. 224-229.
- WAGNER, G. L. AND C. L. PETERSON (1982). *Performance of winter rape (Brassica napus) based fuel mixtures in diesel engines*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Publ. 4-82, p. 329-336.
- WALTON, J. (1938). *The fuel possibilities of vegetable oils*, Gas and Oil power, p. 167-168.

- WHITTED, H. E. (1981). *Vegetable oils: fuels for diesel engines*, 1st Ag. Fuels Research.
- WINKLER HANS G. (1992). *Rape the renewable energy carrier*, CLB Chem. Labor Biotech., vol. 43, no 7, p. 378-380.
- YARBOROUGH, C. M., W. A. LEPORI et C. R. ENGLER (1981). *Compression ignition performance using sunflower seed oil*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no 81-3576.
- YARBOROUGH, C. M., W. A. LEPORI et C. L. DARCY (1982). *Cottonseed oil as a diesel fuel substitute*, American Society of Agricultural Engineers, ASAE Paper no 82-3613.
- ZAHER F. A. (1990). *Vegetable oil as alternative fuel for diesel engines: a review*, Grasas Aceites (Seville), vol. 41, no 1, p. 82-91.
- ZIEJEWSKI MARIUSZ (1985). *The effect of the level of unsaturation and of alcohol modifications of plant oil fuels on the long term performance of a direct injected diesel engine*, North dakota State Univ. Fargo ND USA, 181 pages.
- ZIEJEWSKI, M. K. R. KAUFMAN, A. W. SCHWAB et E. H. PRYDe (1984). *Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion*, American Oil Chemistry Society, vol. 61, no 10, p. 1620-1626.
- ZIEJEWSKI, M. et K. R. KAUFMAN (1982). *Endurance test of a sunflower oil/diesel fuel blend*, Society of Automotive Engineers, SAE Paper 820257.
- ZIEJEWSKI, M. AND K. R. KAUFMAN (1984). *Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine*, Vegetable Oil Fuels, American Society of Agricultural Engineer, ASAE Publ. 4-82, p. 354-363.
- ZIEJEWSKI, M. K. R. KAUFMAN et R. C. TUPA (1984). *Laboratory endurance testing of a 25/75 sunflower oil diesel fuel blend treated with fuel additives*, Society of Automotive Engineers, SAE, Paper 840236.
- ZIEJEWSKI, M. AND K. R. KAUFMAN (1983). *Vegetable oils as a potential alternate fuel in direct injection diesel engines*, Society of Automotive Engineers, SAE, Paper 831359.